

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

International Bureau

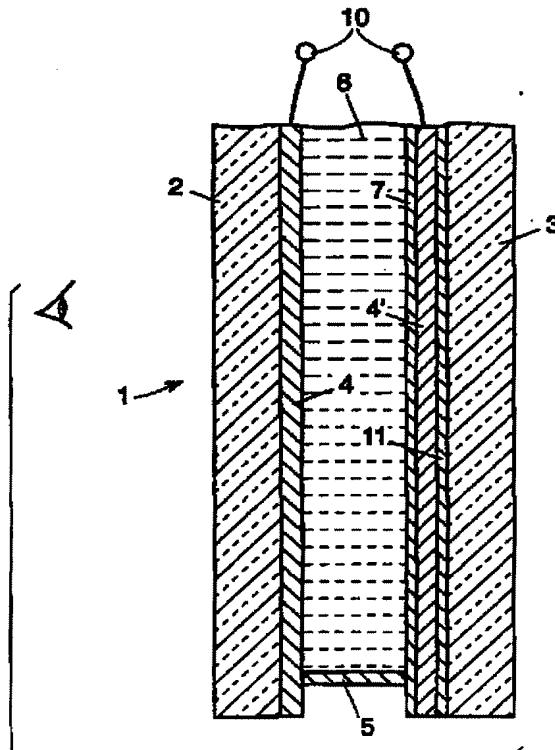
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :	A1	(11) International Publication Number: WO 95/30495 (43) International Publication Date: 16 November 1995 (16.11.95)
B05D 5/06, 5/12, G02B 5/08, 27/00, G02F 1/15, 1/153, 5/23		
(21) International Application Number:	PCT/US95/05371	(81) Designated States: AU, BR, JP, KR, MX, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) International Filing Date:	27 April 1995 (27.04.95)	
(30) Priority Data:		Published <i>With international search report.</i>
08/238,521	5 May 1994 (05.05.94)	US
(71) Applicant: DONNELLY CORPORATION [US/US]; 414 East Fortieth Street, Holland, MI 49423 (US).		
(72) Inventors: VARAPRASAD, Desaraju, V.; 314 Jennifer Lane, Holland, MI 49423 (US). HABIBI, Hamid; 190 Standish, Holland, MI 49423 (US). McCABE, Ian, A.; 16114 Ransom, Holland, MI 49424 (US). LYNAM, Niall, R.; 248 Foxdown, Holland, MI 49424 (US). ZHAO, Mingtang; 245 Camelback Drive, Holland, MI 29423 (US). DORNAN, Craig, A.; 12949 120th Street, Grand Haven, MI 49417 (US).		
(74) Agents: FITZPATRICK, Joseph, M. et al.; Fitzpatrick, Cella, Harper & Scinto, 277 Park Avenue, New York, NY 10172 (US).		

(54) Title: ELECTROCHROMIC MIRRORS AND DEVICES

(57) Abstract

The present invention relates to electrochromic mirrors (1) and devices whose electrochromic element is composed of an electrochromic solid film (7) and an electrolyte (6) comprising redox reaction promoters and alkali ions and/or protons.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-500225

(43)公表日 平成10年(1998)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I		
G 02 F 1/15	501	7625-2K	G 02 F 1/15	501	
B 05 D 5/00		7726-4F	B 05 D 5/00		G
5/06		7726-4F	5/06		
5/12		7726-4F	5/12		Z
G 02 B 5/08		9219-2H	G 02 B 5/08		Z
			審査請求 未請求	予備審査請求 有	(全 129 頁)

(21)出願番号	特願平7-529032
(86) (22)出願日	平成7年(1995)4月27日
(85)翻訳文提出日	平成8年(1996)11月5日
(86)国際出願番号	PCT/US95/05371
(87)国際公開番号	WO95/30495
(87)国際公開日	平成7年(1995)11月16日
(31)優先権主張番号	08/238, 521
(32)優先日	1994年5月5日
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, JP, KR, MX

(71)出願人	ドネリイ コーポレーション アメリカ合衆国、49423 ミシガン、ホlland、イースト フォーティース ストリート 414
(72)発明者	ヴァラブラサド, デサラユ, ヴィ. アメリカ合衆国、49423 ミシガン、ホlland, ジェニファー レーン 314
(72)発明者	ハビビ, ハミド アメリカ合衆国、49423 ミシガン、ホlland, スタンディッシュ 190
(74)代理人	弁理士 岡部 正夫 (外11名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトロクロミック・ミラーおよび装置

(57)【要約】

本発明はエレクトロクロミック・ミラー(1)及び装置からなり、そのエレクトロクロミック要素はエレクトロクロミック固体膜(7)と酸化還元反応促進剤及びアルカリイオン及び/又はプロトンを含む電解質(6)とかなる。

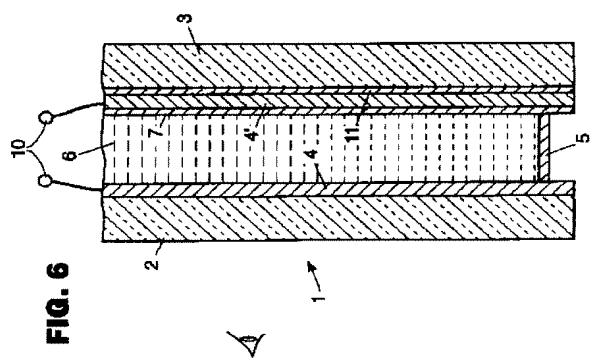


FIG. 6

**【特許請求の範囲】**

1. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、
  - (a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明な基板と、
  - (b) 内向きの表面に導電性電極コーティングを有する基板とから成り、この基板は前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置され、さらに
  - (c) 前記(b)の基板の表面に塗布された反射材の層と、
  - (d) 前記(a)のほぼ透明な導電性電極コーティング、または前記(b)の導電性電極コーティング上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と、
  - (e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板とのそれぞれの外周縁に向かつて配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、
  - (f) 酸化還元反応促進剤から成る電解質とから成り、この酸化還元反応促進剤は、フェノチアジンと組み合わせたメタロセンから成り、この電解質が、前記空洞内に配置されて、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに
  - (g) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して、前記ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロクロミック・バックミラー。
2. 前記反射材の層が銀である、請求項1記載のエレクトロクロミック・ミラー。
3. 前記エレクトロクロミック固体膜が無機遷移金属酸化物である、請求項1記載のエレクトロクロミック・ミラー。
4. 前記エレクトロクロミック固体膜が酸化タングステンである、請求項3記載のエレクトロクロミック・ミラー。
5. 前記酸化還元反応促進剤がフェロセンから成る、請求項1記載のエレクトロクロミック・ミラー。
6. 前記酸化還元反応促進剤がフェノチアジンから成る、請求項1記載のエレクトロクロミック・ミラー。
7. 前記電解質が、さらに、紫外線安定剤から成る、請求項1記載のエレクトロクロミック・ミラー。

8. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

(a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを塗布した、ほぼ透明な基板と、

(b) 前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置された基板と、

(c) 前記(b)の基板の内向き表面に、または前記(b)の基板の内向き表面に塗布された薄膜または薄膜スタックに塗布された反射材の層と、

(d) 前記(c)の反射材層上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と

(e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板のそれぞれの外周縁に向かって配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、

(f) 酸化還元反応促進剤から成る電解質とから成り、この電解質が前記空洞内に配置されて、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに、

(g) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して、当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロクロミック・バックミラー。

9. さらに、前記(c)の反射材層と前記(b)の基板の内向き表面との間に塗布された接着促進剤とから成る、請求項8記載のエレクトロクロミック・ミラー。

10. 前記接着促進剤が、金属、金属酸化物または導電性金属酸化物で構成されたグループから選択される、請求項9記載のエレクトロクロミック・ミラー。

11. 前記金属が、クロム、ステンレス鋼、ニッケル系合金、チタン、モネル、ニクロムおよびモリブデンで構成されたグループから選択される、請求項10記載のエレクトロクロミック・ミラー。

12. 前記金属酸化物が、酸化銀、酸化アルミニウムおよび酸化クロムで構成されたグループから選択される、請求項10記載のエレクトロクロミック・ミラー。

13. 前記導電性金属酸化物が、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ、酸化スズ、不純物を添加した酸化スズおよび不純物を添加した酸化亜鉛で構成されたグループから選択される、請求項10記載のエレクトロクロミック・ミラー。

14. 前記反射材層が銀である、請求項8記載のエレクトロクロミック・ミラー。

15. 前記エレクトロクロミック固体膜が無機遷移金属酸化物である、請求項8

記載のエレクトロクロミック・ミラー。

16. 前記エレクトロクロミック固体膜が酸化タンクスチルである、請求項15記載のエレクトロクロミック・ミラー。

17. 前記酸化還元反応促進剤がメタロセンから成る、請求項8記載のエレクトロクロミック・ミラー。

18. 前記酸化還元反応促進剤がフェノチアジンから成る、請求項8記載のエレクトロクロミック・ミラー。

19. 前記電解質が、さらに、紫外線安定剤から成る、請求項8記載のエレクトロクロミック・ミラー。

20. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

(a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを塗布した、ほぼ透明な第1基板と、

(b) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを塗布した、ほぼ透明な第2基板とから成り、この第2基板が、前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置され、さらに、

(c) 前記(b)の基板の内向きでない反対側の表面に塗布された反射材の層と、

(d) (b)のほぼ透明な前記導電性電極コーティング上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と、

(e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板とのそれぞれの外周縁に向かって配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、

(f) 酸化還元反応促進剤から成る電解質とから成り、この電解質が前記空洞内に配置されて、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに

(g) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して、当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロク

ロミック・バックミラー。

21. 前記反射材層が銀である、請求項20記載のエレクトロクロミック・ミラー。

22. 前記エレクトロクロミック固体膜が無機遷移金属酸化物である、請求項2

0記載のエレクトロクロミック・ミラー。

23. 前記エレクトロクロミック固体膜が酸化タンクステンである、請求項22記載のエレクトロクロミック・ミラー。

24. 前記酸化還元反応促進剤がメタロセンから成る、請求項20記載のエレクトロクロミック・ミラー。

25. 前記酸化還元反応促進剤がフェノチアジンから成る、請求項20記載のエレクトロクロミック・ミラー。

26. 前記電解質が、さらに、紫外線安定剤から成る、請求項20記載のエレクトロクロミック・ミラー。

27. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

(a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明な基板と、

(b) 内向きの表面に導電性電極コーティングを有する基板とから成り、この基板は前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置され、さらに

(c) 前記(b)の基板の表面に塗布された反射材の層と、

(d) 前記(a)のほぼ透明な導電性電極コーティング、または前記(b)の導電性電極コーティング上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と、

(e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板とのそれぞれの外周縁に向かうが、その内側に配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、

(f) 電解質とから成り、この電解質は

(1) 酸化還元反応促進剤とから成り、この酸化還元反応促進剤はフェノチアジンと組み合わされたメタロセンとから成り、さらに

(2) 紫外線安定剤と、

(3) 有機溶剤とから成り、

この電解質は、前記空洞内に配置されて、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに

(g) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して 当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロクロミック・バックミラー。

## 28. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

(a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明な基板と、

(b) 前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置された基板と、

(c) 前記(b)の基板の内向き表面に塗布された接着促進剤と、

(d) 前記(c)の接着促進剤上に塗布された反射材の層と、

(e) 前記(d)の反射材層上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と

、  
(f) 前記(a)のガラス基板と前記(b)の基板とのそれぞれの外周縁に向かうが、その内側に配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と

、  
(g) 電解質とから成り、この電解質は

(1) 酸化還元反応促進剤と

(2) 紫外線安定剤と、

(3) 有機溶剤とから成り、

この電解質は、前記空洞内に配置されて、そこに制限され、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに

(h) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して、当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロクロミック・バックミラー。

## 29. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

(a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明な基板と、

- (b) 前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置された基板と、
- (c) 前記(b)の基板の内向き表面に、または前記(b)の基板の内向き表面に塗布された薄膜または薄膜スタックに塗布された反射材の層と、
- (d) 前記(c)の反射材層上に塗布されたエレクトロクロミック固体膜と、
- (e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板のそれぞれの外周縁に向かって配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、
- (f) 電解質とから成り、この電解質は

- (1) 酸化還元反応促進剤と、
- (2) 紫外線安定剤と、
- (3) 有機溶剤とから成り、

この電解質は、前記空洞内に配置されて、エレクトロクロミック要素を形成し、さらに

- (g) 印加電位を前記エレクトロクロミック要素に導入して 当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロクロミック・バックミラー。

### 30. 自動車用エレクトロクロミック・バックミラーで、

- (a) 内向きの表面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明な基板と、
- (b) 前記(a)の基板と間隔をあけた関係で配置された基板と、
- (c) 前記(b)の基板の内向き表面に塗布された接着促進剤と、
- (d) 前記(c)の接着促進剤上に塗布された反射材の層と、
- (e) 前記(a)の基板と前記(b)の基板のそれぞれの外周縁に向かうが、その内側に配置され、その間に密封状態で空洞を形成する密封手段と、
- (f) 前記(a)の基板と前記(b)の基板との間に配置されたエレクトロクロミック媒体と、
- (g) 印加電位を前記エレクトロクロミック媒体に導入して、当該ミラーから反射する光の量を、制御可能な状態で変化させる手段とから成るエレクトロ

ロミック・バックミラー。

3 1. 前記接着促進剤が、金属、金属酸化物および導電性金属酸化物で構成されたグループから選択される、請求項30記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 2. 前記金属が、クロム、ステンレス鋼、ニッケル系合金、チタン、モネル、ニクロムおよびモリブデンで構成されたグループから選択される、請求項31記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 3. 前記金属酸化物が、酸化銀、酸化アルミニウムおよび酸化クロムで構成されたグループから選択される、請求項31記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 4. 前記導電性金属酸化物が、酸化インジウム、酸化インジウム・スズ、酸化スズ、不純物を添加した酸化スズおよび不純物を添加した酸化亜鉛で構成されたグループから選択される、請求項31記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 5. 前記反射材層が銀である、請求項30記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 6. 前記エレクトロクロミック媒体がエレクトロクロミック固体膜から成る、請求項30記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 7. 前記エレクトロクロミック固体膜が無機遷移金属酸化物である、請求項36記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 8. 前記エレクトロクロミック固体膜が酸化タンクスチタンである、請求項37記載のエレクトロクロミック・ミラー。

3 9. さらに、酸化還元反応促進剤から成る電解質から成り、前記電解質が前記空洞内に配給され、そこに制約される、請求項30記載のエレクトロクロミック・ミラー。

4 0. 前記酸化還元反応促進剤が、フェノチアジンと組み合わせたメタロセンから成る、請求項39記載のエレクトロクロミック・ミラー。

4 1. 前記酸化還元反応促進剤がフェロセンから成る、請求項40記載のエレクトロクロミック・ミラー。

4 2. 前記酸化還元反応促進剤がフェノチアジンから成る、請求項40記載のエ

レクトロクロミック・ミラー。

43. 前記電解質が、さらに、紫外線安定剤から成る、請求項39記載のエレクトロクロミック・ミラー。

44. 前記エレクトロクロミック媒体がエレクトロクロミック溶液から成る、請求項30記載のエレクトロクロミック・ミラー。

45. 前記エレクトロクロミック溶液が、さらに、紫外線安定剤から成る、請求項44記載のエレクトロクロミック・ミラー。

## 【発明の詳細な説明】

### エレクトロクロミック・ミラーおよび装置

#### 発明の技術分野

本発明は、エレクトロクロミック固体膜と酸化還元反応促進剤およびアルカリ・イオンおよび／または陽子を含む電解質とから製造され、たとえば自動車用エレクトロクロミック・バックミラー、ウィンドウおよびサンルーフなどに使用するのに適した、光の透過性が連続的に変化するエレクトロクロミック装置に関する。

#### 関連技術の簡単な説明

自動車市場に電子光学ミラーが導入される以前は、自動車の運転者はプリズム・バックミラーを使用して、後方に隣接した自動車の所在を決めることができた。このようなミラーに配置された手動レバーを使用することにより、自動車の運転者は、特に夕暮れ以降に、ミラーのプリズム機能を使用して、後方で走行する他の自動車のロー・ビーム、特にハイ・ビームのライト要素によるヘッドライトのギラツキ（自動車の後部から入射する電磁照射の主光源）の影響を減ずることができた。レバーを夜間位置にすると、運転者はミラーの第1表面のガラスと空気との界面からの反射で、像を見ることができる。この第1表面から反射した光は、スペクトル選択性を示さない。つまり、プリズム・ミラーに夜間位置で見える像は、すべて中間色となる。このような従来のプリズム・ミラーは、米国の自動車の大半で、現在でも使用されている。

エレクトロクロミック技術のような電子光学技術の出現で、自動車のバックミラーで反射力を連続的に変化させることができるようになった。この連続的な変化性は、たとえば反対に変化するエレクトロクロミック装置を使用することによって達成され、ここで光（たとえば可視光線、赤外線、紫外線、またはその他の別個または重複する電磁照射）の強度は、光がエレクトロクロミック媒体を通過することによって調節される。このような装置では、エレクトロクロミック媒体

は、2つの導電性の電極間に配置され、2つの電極間に電位差を与えると、エレクトロクロミック現象を生じる。

先行技術のエレクトロクロミック装置の幾つかの例が、米国特許第3, 280, 701号(Donnelly)、第3, 451, 741号(Manas)、第3, 806, 229号(Schoot)、第4, 465, 339号(Baucke)、第4, 712, 879号(Lynam) ("Lynam I")、第4, 902, 108号(Byker) ("Byker I")、日本の特許公報第JP 57-30, 639号(Negishi) (Negishi I) (Negishi II)、およびNonemissive Electrooptic Displays, 155-96, A. R. Kmetz and F. K. von Willien, eds., Plenum Press, New York(1976)にあるI. F. Changの「エレクトロクロミックおよびエレクトロケミクロミック材料および現象」で述べられている。

エレクトロクロミック現象が完全に溶液中で生じるエレクトロクロミック媒体を使用した装置が多数、当技術分野で知られている（たとえば、米国特許第5, 128, 799号(Byker) ("Byker II")、Donnelly、Manos、SchootおよびByker I、および共同譲渡の米国特許第5, 073, 012号(Lynam) ("Lynam II")、第5, 115, 346号(Lynam) ("Lynam III")、第5, 140, 455号(Varaprasad) ("Varaprasad I")、第5, 142, 407号(Varaprasad) ("Varaprasad II")、第5, 151, 816号(Varaprasad) ("Varaprasad III")）、第5, 239, 405号(Varaprasad) ("Varaprasad IV")、および共同譲渡の共願米国特許第07/935, 784号（1992年8月27日出願）および第08/061, 742号（1993年5月17日出願）を参照）。通常、エレクトロケミクロミック装置と呼ばれることもあるこれらのエレクトロクロミック装置は、1区画の自動消去式液相エレクトロクロミック装置である。たとえばManos、Negishi II、Byker I およびByker IIを参照。

1区画の自動消去式液相エレクトロクロミック装置では、電磁照射の強度は、1区画内に保持された色形成種の溶剤を通過させることによって調整する。変色反応は、この溶剤相内でのみ生じる。つまり、装置には、変色反応を有する固体材料はない。このような装置の作動中、色形成種の溶剤は液体または流体であるが、ゲル状でも、濃化剤で粘度を高くしてもよく、溶剤の成分は沈殿しない。たとえばByker IおよびByker IIを参照のこと。

エレクトロクロミック現象が固体層で生じるエレクトロクロミック媒体を使用する多数の装置も、当技術分野で広く記述されている。そのような措置には、エ

レクトロクロミック薄膜技術を利用するものもある（たとえば、SAE Technical

Paper Series, 870636(1987)のN. R. Lynamによる「自動車用エレクトロクロミック日中／夜間ミラー」、C. M. LampertおよびC. B. Granquistが編集したLarge Area Chromogenics: Materials & Devices for Transmittance Control, Optical Eng'g Press, Washington(1990)のN. R. LynamおよびA. Agrawalによる「発色材の自動車への応用」、Solar Energy Material, 11, 1-27(1984)のC. M. Lampertによる「エレクトロクロミック装置およびエネルギー効率が高いウインドー用の装置」、日本特許文書JP 58-30,729 (Kamimori) ("Kamimori I")、米国特許第3,521,941号(Deb)、第3,807,832号(Castellion)、第4,174,152号(Giglia)、Re. 3,0,835(Giglia)、第4,338,000号(Kamimori) ("Kamimori II")、第4,652,090号(Uchikawa)、第4,671,619号(Kamimori ("Kamimori III"))、第4,702,566号(Tukude)、Lynam Iおよび同時係属の米国特許第5,066,112号(Linam) ("Lynam IV")および第5,076,675号(Lynam) ("Lynam V")を参照のこと)。

薄膜エレクトロクロミック装置では、それぞれが通常は無機金属酸化物またはポリマーの膜から製造された陽極エレクトロクロミック層や陰極エレクトロクロミック層を互いから分割し、別個にすることができる。上述した1区画の自動消去式溶剤相装置と異なり、このような薄膜エレクトロクロミック装置は、個々の陽極エレクトロクロミック層や陰極エレクトロクロミック層を通過させることにより、電磁照射の強度を調整する。

特定の薄膜エレクトロクロミック装置では、酸化タンクステン・タイプの固体膜のような固体のエレクトロクロミック材料の薄膜層を、フェロセンやヨウ化物などの酸化還元促進剤と溶剤とを含む電解液と接触するよう配置してもよい。Kamimiori III を参照のこと。これらのエレクトロクロミック装置では、電磁照射の強度は、固体エレクトロクロミック材料を通過させることにより主に調整する。このような酸化タンクステン・タイプの固体膜は、着色状態に曇らせると、通常は青色状態に曇る。

自動車の従来のプリズム・バックミラーに慣れると、スペクトル選択性がほとんどないバックミラーを好む自動車の消費者もいる。つまり、着色状態に曇らせた時に、ほぼグレーになるミラー、換言すると、スペクトル反射性が従来のプリ

ズム・ミラーと同様の視野背景を呈するミラーを好む消費者もいるのである。

他の点に注目すると、ミラーの反射要素は銀で構成されることが多く、通常はミラーの最後部の表面に配置される。つまり、反射要素は入射光と最初に接触する表面から最も遠いガラス基板の表面に配置される。しかし、このような配置には特定の欠点がある。たとえば、このようなミラー構造では、二重像の問題があることが認識されている。さらに、ミラーの反射要素に到達する経路において、入射光は、最初にミラー・アセンブリの各ガラス基板を通過しなければならない。したがって、このようなミラー構造では、良好な光学的性能を達成するには、両方の基板に比較的高品質のガラスを使用する。さらに、これらのミラー構造は通常、エレクトロクロミック要素に電位を与えるために、各基板の内部表面を透明な導電性電極薄膜でコーティングする必要がある。ミラーの各基板をこのように比較的高品質のガラスにし、このような透明な導電性電極を2枚使用しなければならないので、材料および製品の費用が上昇する。さらに、ミラーの最後部表面に反射要素を配置するには、追加の製造段階が必要であり、これも製造費を上昇させる。そして、このような配置にすると、反射要素（通常は銀またはアルミニウムなどの反射性の高い材料）を、塗料や同等品の使用などによる環境的劣化から保護するために必要な措置のため、材料費および生産費が上昇する。この目的には鉛系塗料を使用することが多く、そのため環境的問題を呈する。

銀などのミラーの反射要素が、反射要素としてだけでなく導電性電極コーティングとしても働くように、これを後部基板の内向きの表面に配置するよう示唆され、試みられてきた。たとえばDonnelly、Negishi I、Byker IおよびByker IIを参照のこと。この配置構成は、後部基板に別個の透明な導電性コーティングを施す必要がなく、したがって製造費が下がるので、明らかに魅力的である。

コーティングは、反射要素と導電性電極との二重の役割を果たすために、（1）装置の作動中に劣化しないよう、電子化学的に安定で、（2）後部基板にしつかり接着して装置の完全性を維持し、（3）ミラーが全体として許容可能な反射レベルを有するように、反射性が高くなければならない。しかし、既知のミラーでこれらの要件をすべて満たすものはない。たとえば、従来のミラー構造で反射要素として一般に使用されている銀は、反射性が高いが、電子化学的に不安定で

、

ガラス基板の表面に接着することが困難である。先行技術のミラーで、反射要素と導電性電極の組合せとして使用されているロジウムやインコネルなどの他の材料は、反射性の高いエレクトロクロミック・ミラーを提供するには反射性が不十分である。おそらく以上の理由で、先行技術の示唆や試みの結果、反射要素と導電性電極との両方に1つのコーティングを使用するエレクトロクロミック・ミラーとして、商業的に成功するものがなかった。

酸化タンゲステンのような固体膜エレクトロクロミック材料を使用するようなエレクトロクロミック層は、紫外線に長時間さらされると（たとえば屋外で風雨にさらされて通常遭遇する状態）、有害な性能を呈することもある。この有害な性能は、光互変を生じる傾向があるなど、様々な源のいすれにも結び付けることができる。

さらに別の点に注目すると、これまで特定のエレクトロクロミック・ミラー構造には、ディスプレー、感光装置などの印およびセンサ、動作センサ、カメラなどが取り入れられてきた（たとえば米国特許第5,189,537号(O'Farrel)および第5,285,060号(Larson)を参照のこと）。これらの構造では、ミラーの反射要素を局所的に除去して、透過性の高い局所ウィンドウを生成した。しかし、エレクトロクロミック・ミラーの反射要素の背後に配置したこのようなディスプレー同等品の使用には、限界がある。このように使用が限られる理由の一つは、ミラーの反射要素の一部が除去されたために、後方を見る機能が低下することである。さらに、今日までに知られているディスプレー同等品は、作動していない状態で、自動車に取り付けたミラー内に見える限り、自動車の運転者や同乗者の気を散らし、美的魅力がない。また、このようなディスプレーおよび同等品をミラーに組み込む既知の方法は、製造業者の立場からは部分的にしか成功せず、労働集約的で、経済的に魅力がない。

さらに、バックミラーに半透明なリフレクタを使用することが示唆されているが（たとえば米国特許第5,014,167号(Roberts)（"Roberts I"）および第5,207,492号(Roberts)（"Roberts II"）を参照）、これまでの試みは、デザインが複雑で製

造費がかかるダイクロイック・リフレクタを使用することも含まれていた。また、金属性リフレクタの使用を示唆した場合（たとえば米国特許第4,588,267号(Past

ore)参照）、それは、プリズム・ミラーなどの従来のミラーを前提としていた。これらの示唆は、反射性が高く部分的に透過するエレクトロクロミック・バックミラーを提供するために克服すべき問題を認識していなかった。

したがって、夜間位置の時に従来のプリズム・ミラーが呈するように、着色状態に曇った場合にスペクトル選択性がほぼなく、反射性が連続的に変化でき、容易かつ簡単に製造でき、屋外の耐候性が強化されたエレクトロクロミック・ミラーへの需要がある。この関連で、基板の一方のみに基板として高品質ガラスを使用し、電極の一方のみにほぼ透明な導電性電極コーティング薄膜を使用することにより、材料費および製造費を減少させたエレクトロクロミック・ミラーの構造を有することが望ましい。また、ミラーは、必要に応じてディスプレーを起動して見ることができ、ディスプレーが（1）美的に魅力的で非作動状態でも気を散らせらず、（2）容易かつ経済的に製造されるディスプレー・オン・デマンドを有することが望ましい。

#### 発明の要約

本発明は、電位を印加することによって着色状態に曇った場合に、ほぼ中間色または中間色グレーに見える形でスペクトル選択性をほぼ呈さないようなエレクトロクロミック・ミラーを提供することにより、スペクトル選択性がほとんどないエレクトロクロミック・ミラーの望ましさに関して、上記の需要を満たす。このミラーのエレクトロクロミック要素は、エレクトロクロミック固体膜と電解質とから成り、電解質自体は酸化還元反応促進剤とアルカリ・イオンおよび／または陽子から成る。

本発明の別の態様は、斬新な構造を有する、商業的に実現可能なエレクトロクロミック・ミラーを提供する。さらに具体的に言うと、この斬新なミラー構造は、反射材の層が、導電性電極コーティングとしても働く第2基板の内面にコーティングされる。反射材の層は、エレクトロクロミック固体膜で上をコーティング

され、基板への接着性を促進するために、下もコーティングしてよい。

この構造は、基板の一方のみに高品質ガラスを使用し、高品質ガラスでできた基板のみに、ほぼ透明な導電性電極コーティングを使用する。つまり、この構造

によって、(1)ミラーの光学的性能を良好に維持しながら、第2基板または最後部基板として比較的低品質のガラスを使用し、(2)比較的高品質のガラスでできた第1基板または最前部基板に、抵抗力が大きく、したがってより経済的な導電性電極を使用し、(3)ほぼ透明な導電性電極コーティングは1枚しか使用しない(比較的高品質のガラスでできた第1基板の内面に使用する)ことができ、これによって、このようなミラーの製造で生じる材料費がさらに減少する。

また、この斬新な構造の反射材の層は、導電性電極コーティングという追加的役割も果たし、したがってほぼ透明な導電性電極コーティングを別個にした場合に伴う製造費を不必要とするので、このようなミラーに伴う材料費および生産費をさらに減少させる。さらに、この構造では、ミラーの反射要素が、ミラーのエレクトロクロミック要素を形成する密封された空洞の中に配置され、それによって保護されている。したがって、ミラーの反射要素は、鉛系の保護膜塗料や同等品のような保護材の使用に頼ることなく、環境への露出による劣化から保護される。このエレクトロクロミック・ミラーの斬新な構造は、物理的、化学的、電子化学的劣化に対する反射材の抵抗力も高める。さらに、このように提供された構造は、二重像の識別問題を招く可能性がある像の分離も減少させる。

また、本発明の別の態様は、後述するようにミラーの「オン・デマンド・ディスプレー」を提供する。上述し以下で詳述するミラー構造は、ミラー要素の背後にディスプレー、印およびセンサおよび同等品を配置するのに役立ち、したがって「オン・デマンド・ディスプレー」と見なすことができる。

上述したように、本発明のエレクトロクロミック・ミラーは、電位を印加して着色状態に曇らせると、ほぼグレーに見える。このミラーの着色能力は、ミラーから反射されるギラツキの程度を決定する。他のエレクトロクロミック・ミラーと同様、この着色能力は、印加電位の大きさ、継続時間および極性を制御することで、連続的に変化させることができる。ほぼグレー色の外観は、消費者(特に

、このようなミラーを使用する自動車の特定の運転者) の好みに訴え、これを使用するハウジング、ケーシング、構造、マシン、計器または自動車の色に対してほぼ色が中性になるおかげで、商業デザインおよび製造の面でも魅力的である。つまり、着色状態に疊っても、本発明のエレクトロクロミック・ミラーは、これと

ともに使用する他のコンポーネントの色と美的に合うことが多い。

本発明のエレクトロクロミック・ミラーは、エレクトロクロミック・バックミラー(たとえばトラックのミラーおよび自動車の車内および車外のミラー)、建築物の鏡、または航空機や潜望鏡、または歯科や医療用途に役立つような特殊な鏡として使用するのに適する。

エレクトロクロミック・ミラーに加えて、エレクトロクロミック・グレイジング(たとえば住宅や事務所またはその他の建物で役立つような建築用グレイジング、航空機で役立つ航空学用グレイジング、またはたとえばフロントガラス、サイド・ウインドウおよびバックライトのようなウインドウ、サン・ルーフ、サン・バイザまたはシェード・バンドの自動車用グレイジング)、陰極線モニタなどの関連で使用するのに適したコントラスト強調フィルタなどの光学的に減衰させたエレクトロクロミック・コントラスト・フィルタ、プライバシーまたは保護のためのエレクトロクロミック・パーティション、エレクトロクロミック情報ディスプレー、およびエレクトロクロミック・レンズおよび眼鏡も、本明細書で述べることが役立ち、特にスペクトル選択性がほとんどない着色が望ましい場合には役に立つ。

したがって、本発明は、下記の図と組み合わせて詳細な説明を研究することにより容易に明白になり、より大きく評価される、当技術分野における進歩を例証する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明によるエレクトロクロミック・ミラーの、脱色状態における反射率対ナノメートル単位の波長のスペクトル走査結果を示す。

図2は、本発明によるエレクトロクロミック・ミラーの、中間色じょうたいに

曇った状態における反射率対ナノメートル単位の波長のスペクトル走査結果を示す。

図3Aは、本発明によるエレクトロクロミック・ミラー、つまり自動車用室内バックミラーの透視図を示す。

図3Bは、図3Aのエレクトロクロミック・ミラーの断面図を示す。

図4は、図3Aおよび3Bのエレクトロクロミック・ミラーの別の断面図を示す。

図5は、本発明による別のエレクトロクロミック・ミラー構造の断面図を示す。この構造では、密封手段5が基板2、3を接合する接合部に、第2耐候性バリア12が加えられている。

図6は、本発明によるさらに別のエレクトロクロミック・ミラー構造の断面図を示す。このミラー構造は、図5のミラー構造に似ているが、基板3と導電性電極コーティング4'との間に接着促進剤11がコーティングされている。

図7は、本発明によるさらに別のエレクトロクロミック・ミラー構造の断面図を示す。

図8は、オン・デマンド・ディスプレーとともに構築したエレクトロクロミック・ミラーの透視図を示す。

図9は、ミラー構造の表示ウィンドウにガラス・カバー・シートをかぶせて、オン・デマンド・ディスプレーとともに構築したエレクトロクロミック・ミラーの断面図を示す。

図10は、オン・デマンド・ディスプレーとともに構築した別のエレクトロクロミック・ミラーの断面図を示す。

図11A、BおよびCは、本発明のエレクトロクロミック・ミラーおよびエレクトロクロミック装置の様々な構造における基板の方向を示す。図11Aでは、第1基板と第2基板とが垂直に転位している。図11Bでは、第1基板と第2基板とが横方向に転位し、垂直に転位している。図11Cは、第1基板の長さと幅の寸法が第2基板よりわずかに大きい、第1基板と第2基板との配置を示す。この配置では、第1基板の外周縁が第2基板の外周縁より先に延びる。

図12は、方向指示の印とともに構築したエレクトロクロミック・ミラーの透視図を示す。

図13は、本発明による複数半径のエレクトロクロミック・ミラーの透視図を示す。

図14AおよびBは、本発明により使用することができる様々な密封構造を示す、エレクトロクロミック装置の断面図を示す。

図15は、本発明によるエレクトロクロミック・ミラーの同期製造プロセスの概略図である。

図16は、固体エレクトロクロミック膜の蒸着に有用な定圧制御システムの概略図である。

図17は、約0ボルトから約1.4ボルトまでの範囲で、エレクトロクロミック媒体に印加される電圧について、エレクトロクロミック・ウィンドウ・セルのガラスに固定した、連続的に変化する強度フィルタの透過率対波長の図表である。図17では、実線の曲線Xが、約40nmの帯域を有する600nm中帶域干渉フィルタの透過率対波長(nm)のスペクトルを示す。曲線Aは、電位を印加しない場合にこの帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。曲線Bは、約0.3ボルトの電位が印加された場合に、この帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。曲線Cは、約0.5ボルトの電位が印加された場合に、この帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。曲線Dは、約0.8ボルトの電位が印加された場合に、この帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。曲線Eは、約1.1ボルトの電位が印加された場合に、この帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。曲線Fは、約1.4ボルトの電位が印加された場合に、この帯域フィルタとエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を示す。

これらの図面で描いたものは、例証のみを目的としたものであり、実寸大ではない。本発明の以下の詳細な説明で他に明記していない限り、検討する要素の番

号は、全図で同じ要素を示す。

#### 発明の詳細な説明

本発明の教示により、自動車用エレクトロクロミック・バックミラーなどのエレクトロクロミック・ミラーが提供される。このミラーは、内面にほぼ透明な導電性電極コーティングを有するほぼ透明な第1基板と、内面にほぼ透明でも透明でなくてもよい導電性電極コーティングを有する、ほぼ透明でも透明でなくても

よい第2基板とから構築される。第2基板とその導電性電極コーティングとがほぼ透明か、透明でないかは、ミラーの特定の構造によって決まる。

第1基板と第2基板とは、互いに間隔をあけ、基板が平面か湾曲しているかによって、ほぼ平行か接線がほぼ平行の状態で配置することができる。これらの基板は、互いに横方向に転位するか、ほぼ面一の関係でもよい。基板は、一方の基板が他方の基板より長さおよび幅がわずかに大きくなるサイズおよび形状になるよう、別個の寸法を有することもできる。したがって、基板を互いに中心で位置合わせして配置すると、わずかに大きい方の基板の外周縁が、わずかに小さい方の基板の外周縁より先に延びる。

ミラーは、(a) ミラーの反射要素として单一の役割を果たす、第2基板の最後部(内側ではない)表面、または(b) ミラーの導電性電極コーティングと反射要素という二重の役割を果たす、第2基板の内面とのいずれかに、反射材の層を有する。

このミラーでは、エレクトロクロミック固体膜は、(a) 第1基板の透明な導電性電極コーティング、(b) 第2基板の内面の導電性電極コーティングとして作用する場合は、反射材の層、または(c) 反射材の層が第2基板の最後部(内側ではない)表面に配置される場合は、第2基板の内面のほぼ透明な導電性電極コーティングのいずれかにコーティングされる。

密封手段が、第1基板と第2基板のそれぞれの外周縁に向かって配置され、空洞を形成し、その中には、液体相または固体相で、酸化還元反応促進剤およびアルカリ・イオンおよび/または陽子から成る電解質が配置される。空洞内で、電解質は、エレクトロクロミック固体膜(それ自体が、第1基板または第2基板の

うち一方の内面にある導電性電極コーティングと接触している) および導電性電極コーティング(第1基板または第2基板のうち他方の内面にある)と接触し、エレクトロクロミック要素を形成する。

最後に、印加電位をエレクトロクロミック要素に導く手段も設けられ、ミラーから反射する光の量を制御して、変化させる。

本発明のエレクトロクロミック装置の光透過率(およびエレクトロクロミック・ミラーの反射率)は、主に、エレクトロクロミック固体膜内で生じる色形成反

応によって低下させる。このエレクトロクロミック固体膜は、無機遷移金属酸化物の薄膜層でよい。酸化タンクスチタン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化チタンおよびその組合せのようなIV-B族、V-B族またはVI-B族などの遷移金属酸化物の化学量形および準化学量形を使用することができる。Kamimori IIIで述べているような、従来からある他の無機遷移金属酸化物を使用することもできる。しかし、タンクスチタン酸化物、またはモリブデン、レニウム、錫、ロジウム、インジウム、ビスマス、バリウム、チタン、タンタル、亜鉛、ニッケルなどの適切なドーパントを添加した酸化タンクスチタンを、エレクトロクロミック固体膜として使用することが好ましい。ドーパントの添加による有益な効果は、不純物を添加した酸化タンクスチタン・コーティングのスペクトル吸収の縁を、電磁スペクトルの可視領域にさらに移動させることである。

不純物を添加した酸化タンクスチタンを使用する場合、ドーパントは約0.1%(モル)から約20%(モル)、あるいはそれ以上の範囲の濃度で存在するとよい。不純物を添加した好ましい酸化タンクスチタンには、約0.5%(モル)から約10%(モル)の範囲でモリブデンのドーパントを使用したものがある。

エレクトロクロミック固体膜は、二酸化シリコン、二酸化チタン、五酸化タンタルまたは酸化セリウムのような薄膜で上塗りや下塗りを施した層などの、薄膜の積重ねでもよい。このような上塗りや下塗りは、基板への酸化タンクスチタンのエレクトロクロミック固体膜の接着を強化したり、エレクトロクロミック要素内で接触する電解質から被膜で保護するのに役立つことがある。

エレクトロクロミック固体膜が、薄膜の積重ねからなる場合、積み重なった複

数の層は、それぞれエレクトロクロミック材料で構成することができる。たとえば、積み重ねたエレクトロクロミック固体膜は、酸化モリブデンのエレクトロクロミック層を、透明な導体を（たとえば約100Åから約3,000Åの厚さに）コーティングした基板にコーティングし、たとえば約100Åから約5,000Åの範囲の厚さを有する酸化タンゲステンなどの、別のエレクトロクロミック固体膜層で、この酸化モリブデンのエレクトロクロミック層に上塗り（および/または下塗り）を施すことによって形成することができる。あるいは、酸化タンゲステンの複数の層と酸化モリブデンの複数の層とを使用して、積み重ねたエレク

トロクロミック固体膜を形成することができる。

酸化モリブデンを蒸発させる場合は、蒸発の前に酸化モリブデンの粉末を溶解処理すると有用である。酸化モリブデンは約795°Cで溶解するので、酸化モリブデン粉末（通常は約100メッシュ）を、高温に耐える不活性の適切な蒸発用るつぼ（アルミナのるつぼなど）に入れ、高温炉内で、好ましくは窒素雰囲気などの不活性雰囲気中で約850°Cから約900°Cの範囲で約60分加熱してもよい。酸化モリブデンは、約1,000°Cより高い温度で溶解する酸化タンゲステンのように、他のエレクトロクロミック金属酸化物より低い温度（約1,000°C未満）で溶解するので、酸化モリブデン（および同様に低い温度で溶解する金属酸化物）を、高温で溶解する金属酸化物粉末を蒸発させるための結合剤として使用してもよい。

エレクトロクロミック固体膜の厚さは、約0.05μmから約1.0μmの範囲でよく、約0.25μmから約0.75μmが好ましいが、0.3μmから約0.6μmがさらに好ましい。

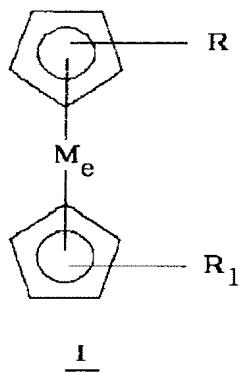
エレクトロクロミック固体膜は、非晶質、結晶質、多結晶質、またはその組合せの微細構造を有することができる。光互変の発生が問題となるエレクトロクロミック装置では、エレクトロクロミック固体膜が、少なくとも部分的に結晶質の微細構造を有することが望ましい。このような結晶質の微細構造は、エレクトロクロミック装置の操作に有害な光互変の影響を、最小限に抑えると考えられる。

エレクトロクロミック固体膜は、多孔質の微細構造を有することも望ましい。これに関しては、酸化タンクステンまたは不純物を添加した酸化タンクステンなどのエレクトロクロミック固体膜が、大部分を占める酸化物に対して約90%未満の密度を有することが望ましく、約80%未満が好ましい。

本発明のエレクトロクロミック・ミラーのエレクトロクロミック要素で有用な電解質は、酸化還元反応促進剤、およびアルカリ・イオンおよび／または陽子から成る。電解質は、液体相でも固体相でもよい。

電解質の酸化還元反応促進剤は、2つの個々の種で構成され、メタロセンとフェノチアジンを組み合わせて使用する。

本発明の酸化還元反応促進剤として使用するのに適したメタロセンは、以下の構造で表される。



#### メタロセンとその誘導体

ここでRおよびR<sub>1</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれを選択できるグループを構成するのは、H；CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの炭素原子約1個から炭素原子約8個を有する直鎖または分枝鎖アルキル成分；アセチル基；ビニル基；アリル基；水酸基；カルボキシル基；nが1から約8の範囲の整数でよい-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH；nが1から約8の範囲の整数でよく、R<sub>2</sub>が炭素原子約1個から炭素原子約8個を有する直鎖または分枝鎖アルキル成分、水素、リチ

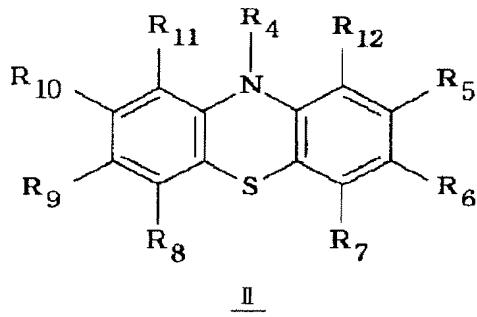
ウム、ナトリウム、 $n'$  が 2 から約 8 の範囲の整数でよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_{n'}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2$ 、または  $n'$  が 2 から約 8 の範囲の整数でよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_{n'}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  の

いずれかでよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{COOR}_2$  ;  $n$  が 1 から約 8 の範囲の整数でよく、 $R_2$  が炭素原子約 1 個から炭素原子約 8 個を有する直鎖または分枝鎖アルキル成分、

$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  および  $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  のいずれかでよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{OR}_2$  ; または  $n$  が 1 から約 8 の範囲の整数でよく、 $X$  が  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  または  $\text{BF}_4^-$  でよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  で ;  $\text{Me}$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$  などでよい。

本発明の酸化還元反応促進剤として使用するのに適したフェノチアジンは、以下の構造で示されるものを含むが、これに限定されるものではない。



### フェノチアジン

ここで、 $R_4$  は  $\text{H}$  ; 炭素原子約 1 個から炭素原子約 10 個を有する直鎖または分枝鎖アルキル成分 ; フェニル基 ; ベンジル基 ;  $-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{CN}$  ;  $-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{COOH}$  ;

$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 、アリル基 ;  $n'$  が 2 から約 8 の範囲の整数でよい  $-\text{(CH}_2\text{)}_{n'}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$

$-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{(CH}_2\text{)}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ;  $R_2$  が炭

素原子約 1 個から炭素原子約 8 個を有する直鎖または分枝鎖アルキル成分でよい

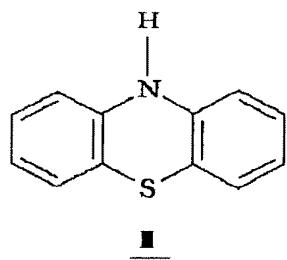
$-\text{(CH}_2\text{)}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_2$  から成るグループから選択することができ、 $R_5$ 、 $R_6$ 、

$R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、H、Cl、Br、 $CF_3$ 、 $CH_3$ 、 $NO_2$ 、COOH、 $SCH_3$ 、 $OCH_3$ 、 $O_2CCH_3$ 、または $CCH_3$ から選択することができ、 $R_4$ および $R_{13}$

||  
O

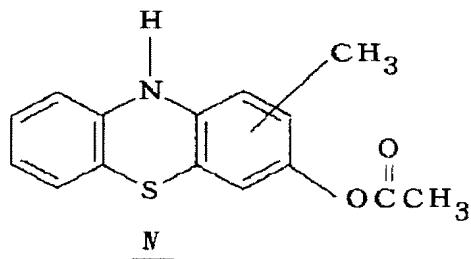
は、一緒にすると炭素原子の1個にカルボニル置換基を有する原子6個（そのうち5個は炭素）の輪を形成する。

フェノチアジンIIの内で好ましいのは、以下の構造で描かれるフェノチアジンIIIである。

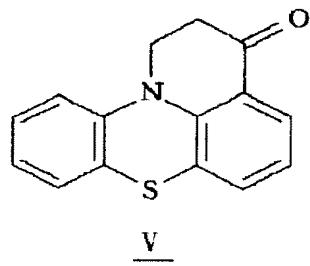
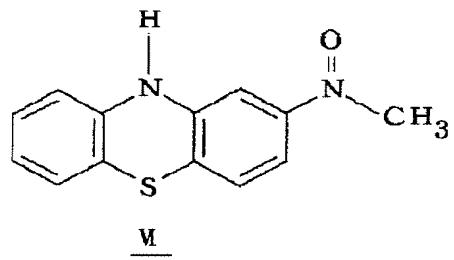


フェノチアジン

その他の望ましいフェノチアジンIIには、以下のものが含まれる。

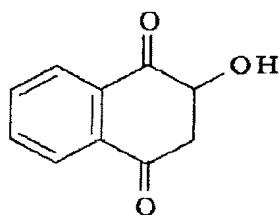


3-アセトキシメチル-10H-フェノチアジン ("AMPT")

2, 3-ジヒドロ-3-ケト-1H-ピリド [3, 2, 1-k1]  
フェノチアジン

2-アセチルフェノチアジン

以下は、本発明の酸化還元促進剤として使用するのが望ましいキノンの一例である。

VII

2-ヒドロキシナフトキノン

酸化還元反応促進剤の組合せを優先的に選択して、エレクトロクロミック要素（およびエレクトロクロミック要素が機能するミラー）が着色状態に曇った場合に、スペクトル選択性がほとんどない望ましい状態を達成することができる。

酸化還元反応促進剤は、約0.005Mから約0.5Mの全濃度で電解質内に存在することができ、約0.02Mから約0.1Mの全濃度が好ましい。この組合せの割合（つまりフェノチアジンの合計に対するメタロセンの合計）は、約1:1から約1:10の範囲内であるべきで、酸化還元反応促進剤の好ましい組合せは、フェロセンとフェノチアジン(III)が約1:2（モル）から約1:4（モル）の割合であり、約0.07Mから約0.09Mの全濃度を有することが、さらに好ましい。

アルカリ・イオン源も、電解質に含めることができる。適したアルカリ・イオ

ン源は、過塩素酸リチウム("LiClO<sub>4</sub>")、テトラフルオロホウ酸リチウム("LiBF<sub>4</sub>")、ヨウ化リチウム("Li")、ヘキサフルオロ磷酸リチウム("LiPF<sub>6</sub>")、ヘキサフルオロ砒酸リチウム("LiAsF<sub>6</sub>")、スチリルスルホン酸リチウム("LiSS")、リチウム・トリフレート("LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>")、リチウム・メタクリレート、塩化リチウム("LiCl")、臭化リチウム("LiBr")などのL I以外のハロゲン化リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム("CF<sub>3</sub>COOLi")、およびその組合せ、などのリチウム塩である。その内、LiClO<sub>4</sub>またはLiClO<sub>4</sub>とLiBF<sub>4</sub>との組合せが好ましい。これらのアルカリ・イオン源は、電解質内で約0.01Mから約1.0Mの濃度で存在することができ、約0.05Mから約0.1Mの濃度が好ましい。

プロトン源も、たとえば電解液に（たとえば約5%（v/v）未満の濃度、好ましくは約0.5%（v/v）から約2%（v/v）の濃度で）取り入れるか、当技術分野で周知のように有機酸、無機酸、または有機溶剤と組み合わせて使用するのに適した他のプロトン源を電解質に取り入れることによって、電解質に含めることができる。

電解質そのものは、液相または固相でよいが、電解質が液相の場合は、電解質に入れて使用するのに適した溶剤は、酸化還元反応促進剤およびアルカリ・イオン（および紫外線を吸収したり遮蔽したりする紫外線安定剤のような、他の

光学的要素)を溶かすが、それら(および電解質内のその他の光学的要素)にはほぼ不活性のままであってもよい。本発明の電解質で製造する装置がさらされる温度範囲にわたって液状のままであるいかなる材料も、液相電解質の溶剤として使用するのに適している(このような溶剤の詳細な説明については、網羅的ではないがVaraprasad IおよびVaraprasad IIIを参照のこと)。実際は、溶剤は有機溶剤でよく、実質的に非水有機溶剤が好ましいが、これは電解作用および本発明の実施中に遭遇するようなその他の現象に対して安定である。

適切な溶剤は、アセトニトリル、3-ヒドロキシプロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、3-エトキシプロピオニトリル、2-アセチルブチロラクトン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸グリセリン、テトラメチレンスルホン、シアノエチルスクロース、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルグルタロニトリル、N, N'-ジメチルホルムアミド、3-メチルスルホラン、グルタロニトリル、

3, 3'-オキシジプロピオニトリル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ベンゾイルアセトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、アセトフェノン、2-メトキシエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、4-エテニル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 2-炭酸ブチレン、(テキサス州オースチンのTexaco Chemical Company から市販されているような)炭酸グリシルエーテル、およびそれらの組合せから選択することができ、その中で好ましいのは炭酸プロピレン、炭酸1, 2-ブチレン、テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとの組合せ、炭酸1, 2-ブチレンと炭酸プロピレンとの組合せなどである。

本発明の電解質が、固相の電解質が望ましい場合、開始成分の配合は、たとえば紫外線に曝したり熱エネルギーを加えたりする重合反応などによって、元の位置へ転移させ、固体の電解質を生成する。紫外線で活性化した重合に関しては、紫外線重合可能な成分(1993年2月26日に出願され(現在は放棄されている)共通に譲渡された同時係属の米国特許出願第08/023, 675号("675号出願")および1994年2月8日に出願された第08/193, 557号("557号出願")で教示され

、記載されているような成分で、この出願の開示はそれぞれ、参照として本明細書に組み込む)を使用して、紫外線に曝した時に、固体相の電解質に転移することができる。

その他の成分を電解質に添加することができ、このような成分は液相の電解質の溶液であることが好ましい。これらの成分は、紫外線安定剤、赤外線照射還元剤、色付け剤(たとえば染料または着色剤)、およびその組合せなどを含むが、これに制限されるものではない。適切な紫外線安定剤および色付け剤については、Lynam IIIに記載され、その開示は参照として本明細書に組み込む。たとえば、”NEOPEN”808(ニュージャージー州ParsippanyのBASF Corp.から市販されている)などのフタロシアニン・タイプの青色染料を、色付け剤として電解質に添加することができる。

多くの酸化還元反応促進剤は、約250nmから約350nmの電磁スペクトルの紫外線領域で有意の吸光度を示し、エレクトロクロミック固体膜そのものは、紫外線に曝すことによって有害な影響を受けることがあるので、酸化還元反応促

進剤およびエレクトロクロミック固体膜を紫外線から遮蔽することが、往々にして望ましい。したがって、電解質に紫外線安定剤を取り入れるか、それ自体が紫外線を吸収する働きをする溶剤を使用することによって、エレクトロクロミック装置の寿命を延ばすことができる。その使用意図のために、自動車の外部で遭遇するような、屋外の風雨状態に曝されるエレクトロクロミック・ミラーおよびエレクトロクロミック装置のための電解質には、紫外線安定剤を含めると、特に有利である。

紫外線を吸収することが知られている多くの材料を、本明細書で使用することができますが、好ましい紫外線安定剤は、”UVINUL”400((ミシガン州WyandotteのBASF Corp. 製造の)2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン)、”UVINUL”D49((BASF Corp. の)2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン)、”UVINUL”N35((BASF Corp. の)エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート)、”UVINUL”N539((BASF Corp. の)2-エチルヘキシル-2-シ

アノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート)、"UVINUL" M 40((BASF Corp. の) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)、"UVINUL" M 408((BASF Corp. の) 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン)、"TINUVIN" P ((ニューヨーク州HawthorneのCiba Geigy Corp. 製造の) 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェニル)、"TINUVIN" 327((Chiba Geigy Corp. の) 2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール)、"TINUVIN" 328((Chiba Geigy Corp. の) 2-(3', 5'-ジ-*n*-ペンチル-2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール)、"CYASORB" UV 24((ニュージャージー州WayneのAmerican Cyanamid Co. 製造の) 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)、およびその組合せなどで、紫外線安定剤の適切な範囲は、約0.2% (w/v) から約4.0% (w/v) で、約5% (w/v) から約1.5% (w/v) が好ましい。紫外線安定剤は、性能および電解質の機能への悪影響を避ける方向で考慮して選択するとよい。

また、第1基板および/または第2基板、特に第1基板に、紫外線を吸収する中間層をコーティングするか、接着して、エレクトロクロミック要素を紫外線の劣化効果から遮蔽するのに役立てることができる。適切な紫外線吸収中間層には

、

Lynam IIIに記載されている層などがある。

さらに、エレクトロクロミック装置の寿命の延長に役立てるため、エレクトロクロミック固体膜を第2基板の内面上に配置する、つまり特定の構造に応じて、反射要素またはほぼ透明な導電性電極コーティングにコーティングすることができる。自動車の外部に使用するのに適したエレクトロクロミック・バックミラーを、紫外線に曝すなど、屋外の風雨に曝すことを意図した場合には、第2基板の内面にエレクトロクロミック固体膜を配置することが望ましい。

エレクトロクロミック・ミラーの第1基板または第2基板、特に第1基板に、あるいはエレクトロクロミック装置の第1基板および/または第2基板には、紫外線を吸収するガラスまたは積層材を使用することも望ましい。適切な紫外線吸収ガラスには、Lynam IVに記載されているガラスなどがある。また、第1基板の

内面へのほぼ透明な導電性電極コーティング、電解質の紫外線安定剤、紫外線吸収中間層、紫外線吸収ガラス、およびその組合せとして、酸化錫、不純物を添加した酸化錫、酸化亜鉛、または不純物を添加した酸化亜鉛を使用し、エレクトロクロミック固体膜を第2基板の内面に配置することが望ましい。このような構造にすると、特に上述したように電解質に追加の紫外線安定剤を含めた場合、第1基板、その導電性電極コーティング、電解質、および紫外線の影響を受ける可能性があるエレクトロクロミック固体膜の前面に効果的に配置される電解質の成分など、エレクトロクロミック・ミラーまたはエレクトロクロミック装置に使用する成分が、紫外線を遮蔽したり、吸収したりするのが容易になる。

紫外線安定剤を追加することは、基板3の内面の導電性電極4'にエレクトロクロミック固体膜7をコーティングする場合に、特に有利である。（図5参照。）この構造では、入射紫外線がエレクトロクロミック固体膜7に到達する前に、紫外線安定剤がこれを遮蔽したり、吸収したりするよう働く。このように働くことによって、光互変の可能性があるか、あるいは他の方法で紫外線に対して脆弱なエレクトロクロミック固体膜7に照射する可能性が低下するか、あるいはその可能性がほとんどなくなる。これに対して、基板2の内面のほぼ透明な導電性電極4にコーティングすると（図4参照）、エレクトロクロミック固体膜7は、基板2を通る入射紫外線を直接受けることができる。電極は、この構造ではエレクト

トクロミック固体膜7の背後に配置されているが、その紫外線遮蔽および／または吸収効果は、入射紫外線からエレクトロクロミック固体膜7を遮蔽する機会がそれほどない（しかし、電極は基板3の反射要素から反射する紫外線を、すべて効果的に吸収している）。

当業者なら、基板、コーティング、エレクトロクロミック固体膜、および電極のコンポーネント、たとえば酸化還元反応換言剤、アルカリ・イオンおよび／または陽子の源、溶剤、およびその他のコンポーネントのために、本明細書で述べたように入手可能な様々な材料から選択し、所望の用途に適した、スペクトル選択性がほとんどないグレー色を発生することができるエレクトロクロミック・ミ

ラーおよびエレクトロクロミック装置を準備することができる。また、基板を構築する材料には、ガラスが適切な選択肢であるが、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレンおよびアリルジグリコールカーボネート ("CR-39" という商標でペンシルバニア州PittsburghのPittsburgh Plastic Glass Industries が市販している) のような光学プラスチックなど、他の材料を使用することもできる。

次に、本発明のエレクトロクロミック装置、特にエレクトロクロミック・ミラーについて、より忠実に説明するために、図面を参照する。

図3 A、3 Bおよび4を参照すると、エレクトロクロミック要素1は前基板2および後基板3を含むことが分かり、それぞれは通常、ガラスである。しかし、以下で詳細に述べるように、特定のミラーこうぞうでは前または第1基板2のみが、少なくともほぼ透明でなければならず、この構造では、後または第2基板3は透明である必要はまったくない。（図5参照。）実際、基板3は研磨した金属板、金属でコーティングしたガラス製基板、または導電セラミック材料でよい。

慣習により、第1基板2（最前部または最外部の基板）は、入射電磁線の主な源の最も近傍に配置された、エレクトロクロミック装置の基板であり、エレクトロクロミック・ミラーでは、第2基板3は反射材8の層をコーティングした基板である。別の方法をとると、第1基板2は、自動車の運転者または同乗者が、像を見るために最初に見通す基板である。自動車のグレイジング、ウィンドウまたはサンルーフのようなエレクトロクロミック装置では、第1基板2は屋外の環境に直接曝され、それと接触することが多い基板で、太陽の紫外線に直接曝される。

基板2、3は、二重像を招く像分離を最小限に抑えるように、平面の場合は互いに対してもほぼ平行に配置するか（または湾曲している場合は、互いに対して接線がほぼ平行に配置する）、互いに対してできる限り平行（または接線が平行）に近く配置するとよい。二重像は、ミラーを曇った状態に着色した時に、特に顕著である。二重像は、以下で述べるように、ミラー構造でさらに抑えることができる。

基板2、3の内面のそれぞれに、導電性電極コーティング4または4'をコーティングする。導電性電極コーティング4、4'は、酸化錫、酸化インジウム錫（“ITO”）、半波酸化インジウム錫（“HW-ITO”）、全波酸化インジウム錫（“FW-ITO”）、アンチモンを添加した酸化錫やフッ素を添加した酸化錫などの不純物を添加した酸化亜鉛、アンチモンを添加した酸化亜鉛やアルミニウムを添加した酸化亜鉛などの不純物を添加した酸化亜鉛のような透明な電子伝導体など、同じ材料または異なる材料から構築することができ、装置に長期にわたる紫外線弾性が望ましい場合は、酸化錫、不純物を添加した酸化錫、酸化亜鉛、または不純物を添加した酸化亜鉛が好ましい。

特定のミラー構造では、導電性電極コーティング4'はほぼ透明である必要はない。むしろ、ミラーの反射要素として働く反射材料の層（および薄膜の積重ねを形成するのに使用する他のコーティング）が、導電性電極コーティング4'としても働き、これによってエレクトロクロミック要素1に電位を印加することができる。この反射材の層に適した材料には、アルミニウム、パラジウム、プラチナ、チタン、クロム、銀、ニッケル合金、ステンレス鋼などの金属があるが、銀またはアルミニウムのような（反射率が約70%を上回る）反射率の高い材料が好ましい。しかし、引っ掻き傷や環境劣化に対する抵抗力が問題の場合は、クロム、ステンレス鋼、チタンおよびニッケル合金のような、（約40%から約70%の範囲の反射率を有する）中位の反射率の材料が好ましい。反射要素としてこのような金属を使用する代わりに、無機酸化物、ハロゲン化物、窒化物などの多層薄膜の積重ね、または反射率が高い材料の薄膜層も使用することができる。

導電性電極コーティング4、4'は、十分に導電性があっても、十分に透過するように、銀、アルミニウムなどの金属の薄膜でよく、厚さは約200Å未満で、

約100Åという薄さでよい。金属薄膜の上塗りまたは下塗りとして、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫、フッ化マグネシウム、窒化チタン、二酸化シリコン、酸化タングステンまたは二酸化チタンのような透明な酸化金属、窒化金属、金属ハロゲン化物などを使用して、金属の薄膜に率を合わせ、入射可視光線に対する

るその反射率を下げ、透過性を上げるために役立てることが望ましい（たとえば、共同で譲渡された米国特許第5,239,406号(Lynam) ("Lynam VI")を参照）。

たとえば、銀のような金属の層は、好ましくは、約200Å未満の厚さおよびスクエア当たり約12オーム未満の面積抵抗（スクエア当たり約10オーム未満がより好ましく、スクエア当たり約8オーム未満が最も好ましい）を有し、金属酸化物の透明な導体（酸化インジウム（不純物を添加しないか、錫を添加して酸化インジウム錫を形成する）の薄膜層など）で上塗りしたり、金属酸化物の層（酸化インジウム（不純物を添加しないか、錫を添加して酸化インジウム錫を形成する）で上塗りしたりして、ガラス表面上にほぼ透過性の多層透明導体を形成することができる。多層透明導電積層体の面積抵抗は、スクエア当たり約10オーム未満が好ましく、スクエア当たり約8オーム未満がより好ましく、スクエア当たり6オーム未満が最も好ましい。多層透明導体でコーティングされたガラス基板（通常は、薄い金属層の上塗りとなる最も外側の金属酸化物層が、障壁コーティングの働きをして、電子化学的に脆弱な可能性がある金属層と、多層透明積層体に接触し電気化学的に活性な液体や濃縮液体などの電気活性媒体との間の直接の接触を少なくするか、接触しないようにするため、ガラス／金属酸化物／金属／金属酸化物、またはガラス／金属／金属酸化物から成る）を通る可視光線の透過率は、約70%を上回ることが好ましく、約80%を上回ることがより好ましく、約85%を上回ることが最も好ましい。

このような多層透明導電積層体には、銀が好ましい金属であるが、アルミニウムを使用することもでき、多層積層体の光学的設計を最適化して、全体的な光の透過率を最大にする場合は、特にアルミニウムを使用することができる。また、最外部の金属酸化物の上塗り層は、金属層の電気的な絶縁上塗りを形成しないよう、少なくとも多少の導通性があるとよく、有意の導通性があることが好ましい。このような金属酸化物層の面積抵抗は、スクエア当たり約2,000オーム未満

でよく、スクエア当たり約1,000オーム未満が好ましく、スクエア当たり約500オーム未満がより好ましい。この上塗り金属酸化物層は、酸化錫（不純物

を添加しても添加しなくてもよい)、酸化インジウム(不純物を添加しても添加しなくてもよい)、酸化亜鉛(不純物を添加しても添加しなくてもよい)、および錫酸カドミウムなど、少なくとも部分的に導通性で、ほぼ透明な金属酸化物でよい。上塗り金属酸化物層の厚さ(および下塗り金属酸化物層の厚さ)は、約500Å未満が好ましく、約300Å未満がより好ましく、約200Å未満が最も好ましい。

このような多層透明導電積層体は、平面状または回転式のマグнетロン・ターゲットを有する直列スパッタ蒸着チャンバを使用し、金属酸化物層の蒸着は、酸素が豊富な雰囲気中で、金属ターゲット(または導電性の加圧酸化物ターゲット)からスパッタリングした酸化物コーティングの反応性蒸着か、酸化物ターゲットからの高周波("RF")スパッタリングによって実施することが好ましい。多層透明導電積層体の一例は、ガラス/ITO/Ag/ITOで、ITO層の厚さは約100～約300Åの範囲で、銀層の厚さは約80～約200Åの範囲である。

経済的なエレクトロクロミック・バックミラーは、透明ガラスを前基板、つまり基板2(フロート・ガラスで製造することが好ましい)を使用し、その内向きの表面に、透明な導体金属酸化物で上塗りされた薄い金属層を少なくとも含むほぼ透明な多層透明導体をコーティングして製造することができる。たとえば、前基板、つまり基板2には、酸化インジウム・スズ(厚さ約150Å)/銀(厚さ約150Å)/酸化インジウム・スズ(厚さ約150Å)でコーティングしたソーダ石灰ガラス基板を使用してよい。後基板、つまり基板3は、金属反射板(銀、アルミニウム、クロム、チタン、ハステロイのようなニッケル合金、ステンレス鋼のような鉄合金など)をコーティングし、金属反射板は基板3の電気導体としても働く。エレクトロクロミック媒体を、内向きに対面する2枚の導体表面の間に配置する。このような構造の一例は、ガラス/酸化インジウム・スズ(厚さ約150Å)/銀(厚さ約150Å)/酸化インジウム・スズ(厚さ約150Å)//電解質//酸化タンクステン(厚さ約6,000Å)/アルミニウム(厚さ約2,000Å)/クロム(厚さ約1,000Å)/ガラスで、この構造は、金属酸化

物の透明な導電ITO層の厚さが合計で約300Åしかないので、経済的に製造される。この厚さ合計は、それぞれ約1, 500Åまたは3, 000Åの厚さを有する半波または全波ITO層を使用するのと比較して、好ましい。

導電性電極コーティングを施したガラス基板2、3の面積抵抗は、スクエア当たり約100オーム未満でよく、スクエア当たり約20オーム未満が好ましい。

(しかし、以下でさらに詳細に述べるように、経済的理由から、面積抵抗がスクエア当たり約20オームを上回るほぼ透明な導電性電極を使用することが、好ましい場合もある。) 導電性電極コーティングを施したガラス基板は、市販されている。たとえば、酸化スズを添加した酸化インジウムの導電性コーティングを付着させたガラス基板から製造したITO被膜ガラス基板は、ミシガン州HollandのDonnelly Corporation から入手することができる。また、「TECガラス」という名称で知られる、酸化スズをコーティングしたガラス基板は、オハイオ州ToledoのLibbey-Owens-Ford Co. のLOF Glass Division から入手することができる。

「TECガラス」製品は、オンラインの化学蒸着法で製造される。このプロセスは、透明なフロート・ガラス上に、多層薄膜構造を熱分解的に付着させる。この多層薄膜構造は、フッ素を添加した酸化スズの極めて薄い皮膜（細かい粒の均一な構造を有する）を含み、追加の下塗り薄膜層が、フッ素を添加した酸化スズ層と下のガラス基板との間に配置される。この構造により、色が反射せず、光の透過率が増大しない。その結果生じる「TECガラス」製品は、曇り度が約K0.1%から約5%の範囲で、面積抵抗がスクエア当たり約10から約1, 000オーム以上で、日光透過率が約77%から約87%の範囲で、太陽光透過率が約64%から約80%で、約10μmの波長の赤外線反射率が約30%から約87%の、真珠光沢のないガラス構造である。たとえば、1993年5月17日に出願された米国特許出願第08/061, 742号を参照のこと。その開示は、参照によって本明細書に組み込む。

「TECガラス」製品の例には、"TEC 10"（面積抵抗はスクエア当たり10オーム）、"TEC 12"（面積抵抗はスクエア当たり12オーム）および"TEC 20"（面積抵抗はスクエア当たり20オーム）の酸化スズ被膜ガラスがある。さらに具体的

に言うと、たとえば"TEC 10"はオンラインで熱分解的にコーティングしたフロート・ガラスに、下塗りとして真珠光沢防止手段を含み、フッ素を添加した酸化スズ層をコーティングして製造する。この真珠光沢防止手段には、酸化スズの層にシリカ・シリコーンの層を付着させた二重の層が含まれる。

本発明に有用な導電性電極コーティング4、4'の抵抗率は、導電性電極コーティング4、4'の素材および導電性電極コーティング4、4'の付着および形成の方法に応じて、約 $5 \times 10^{-3}$ から約 $1 \times 10^{-6}$ オーム・センチメートルの間でよい。たとえば、導電性電極コーティング4、4'がITOの場合、抵抗率は通常、約 $1 \times 10^{-4}$ から約 $3 \times 10^{-4}$ オーム・センチメートルの範囲に入る。導電性電極コーティング4、4'に酸化スズを添加する場合は、抵抗率は通常、約 $3 \times 10^{-4}$ から約 $5 \times 10^{-3}$ の範囲に入る。導電性電極コーティング4'が金属の場合は、抵抗率は通常、約 $5 \times 10^{-5}$ オーム・センチメートル未満である。導電性電極コーティング4'が銀の場合、抵抗率は通常、約 $3 \times 10^{-5}$ オーム・センチメートル未満である。金属の厚さは、導電性電極コーティング4'の面積抵抗がスクエア当たり約0.75オーム未満になるようにし、これはスクエア当たり約0.5オーム未満が好ましく、スクエア当たり約0.25オームがより望ましい。好ましくは、導電性電極コーティング4'に使用する金属の厚さは、約200Åから約5,000Åの範囲内でよく、500Åから約2,500Åの範囲の厚さが好ましく、約750Åから約1,500Åの範囲内の厚さが最も好ましい。

基板2の内面にあるほぼ透明な導電性電極コーティング4は、可視光線で透過性が高い、つまり、光の透過性が少なくとも約60%から約80%以上の範囲であることが好ましい。同様に、基板3の内面上の導電性電極コーティング4'は、透過性が高く、同様に高い光の透過性であることが望ましい。

導電性電極コーティング4、4'は、各方向に高く均一の導電性を有し、エレクトロクロミック要素1に電位が印加された場合に、ほぼ均一の反応を示すとよい。また、導電性電極コーティング4、4'は、エレクトロクロミック固体膜7および電解質6の成分に対して、(物理的、化学的および電気化学的に)不活性であるとよい。

導電性電極コーティングを施したガラス基板2、3のいずれかの内面に、コーティングとしてエレクトロクロミック固体膜7を付着させる場合、それは、付着させる導電性電極コーティング4、4'が何であれ、それと電解質6との間の遮蔽コーティングであり、導電性電極コーティング4、4'自体の間の遮蔽コーティングでもある。

エレクトロクロミック固体膜7は、熱蒸発、電子ビーム蒸発、スパッタ蒸着、イオンめつき、レーザー補助蒸着、マイクロ波補助蒸着およびイオン補助蒸着などの真空蒸着法、溶射、熱分解蒸着、空中CVD、プラズマ強化CVD、低圧CVDなどの化学蒸着("CVD")、浸漬塗装やスピノ・コーティング、吹付け塗装などの湿式化学的付着、およびペーストやインクの用途で使用されているような厚膜法などの、様々な膜付着手段を使用して付着させることができる。米国特許第4,855,161号(Moser)、第4,959,247号(Moser)、第4,996,083号(Moser)、第5,252,354号(Cronin)および第5,277,986号(Cronin)で教示され、述べられているような湿式化学的付着で、適切な付着結果が得られる。これらの特許の開示はそれぞれ、参照により本明細書に組み込む。

エレクトロクロミック固体膜は、真空蒸着を使用して付着させると有利であり、エレクトロクロミック固体膜7が酸化タンゲステンで、これが、反射要素と導電性電極コーティング4' という二重の役割を果たす反射性材料の層で既にコーティングされている基板3の内面に直接接触するか、その上に層として(たとえば代替の蒸発フィラメント、坩堝、ポートまたは代替の電子ビーム・ガン・アセンブリなどで)付着させる場合は、電子ビーム蒸発技術が好ましい。

反射材の層は、導電性電極コーティング4'としても働き、接着力を強化する下塗り層(以下で検討)がある場合とない場合があるが、これを、基板3の内面の付着させ、再取付けや真空破壊などを必要とせず、酸化タンゲステンを上塗りとして付着させることができる。したがって、このような2つの目的の反射要素を、容易かつ経済的な製造方法で付着させられることが分かる。1つの操作で基板(これ自体が、反対側の内面にはほぼ透明な導電性電極コーティングが施されている)の最後部(内側でない)表面にコーティングし、その後で真空チャンバに装填して基板の他方の表面に酸化タンゲステンを付着させ、これにほぼ透明な導

電性電極をコーティングするという、従来のミラー構造と比較すると、特にそうである。

蒸発などによってエレクトロクロミック固体膜7に真空蒸着させる場合は、真空チャンバの逆充填圧力を約 $1 \times 10^{-4}$ トルから約 $5 \times 10^{-4}$ トル以上の範囲にしてよい。この逆充填圧力は、通常、真空チャンバをある程度低い底面圧（たとえば約 $5 \times 10^{-5}$ トル未満）にまで強制排気し、次に窒素、アルゴン、クリプトン、酸素、水蒸気など、またはその組合せで逆充填し、真空チャンバ内の圧力を、所望の逆充填圧力まで上昇させることによって得られる。あるいは、真空チャンバの空気を、大気圧から約 $1 \times 10^{-4}$ トルから約 $5 \times 10^{-4}$ トル以上の範囲の圧力までポンプで抜き、次に、たとえば酸化タンクスチレンを基板2、3の所望の表面上に蒸着させてもよい。このような真空蒸着中は、真空蒸着技術分野で周知のように、ポンプ、弁および閉ループ制御装置を使用して、真空チャンバ内の圧力を監視し、制御することが望ましい。

無機酸化物の固体エレクトロクロミック膜層、または接着促進剤の層や反射材の層などの他の層を蒸着させる間は、比較的一定の逆充填圧力を維持すると有用である。たとえば、設定の逆充填圧力に設定した逆充填気圧において、酸化タンクスチレンを蒸着させる場合は、通常、最初にチャンバの空気をポンプで抜いて、大気圧から所望の逆充填圧力の約0.1倍の底面圧に下げる。このようにすることによって、逆充填圧力は、蒸着の間は一定になり、チャンバの壁、取付具などから気体が抜けることによって混乱する事がない。

所望の逆充填圧力の0.1倍までにポンプで空気を抜くのに、余分なプロセスおよびサイクル時間を消費せずに、蒸着中に比較的一定の逆充填圧力を達成するためには、図16に示したような定圧制御システムを使用することができる。ここで、真空チャンバ1600内の圧力は、圧力変換器1601で監視され、その出力信号は、差増幅器／ガス制御装置1602の入力の圧力設定点VPSと比較される。差増幅器／ガス制御装置1602の出力線1603を使用して、可変弁1604を操作し、それによってガス発生源1605からのガスが真空チャンバに送られ、そのため圧力変換器1601の出力と圧力設定点VPSとの差が一定に維持される。チャンバ内の逆充填圧力は、主として、固定弁1606を通過で

きるガスによって確立される。上述したように、可変弁1604の閉ループ操作は、チャンバの壁、取付具、蒸発物(evaporant)などから水蒸気やその他の気体種が抜けたために、(圧力変換器1601が検出した)チャンバ圧力が上昇したと判断された場合に、許容された逆充填ガスの体積を減らし、チャンバのポンピングで抜いたガス種の分圧が下がった場合には、蒸着中にチャンバ内の逆充填圧力を一定に維持するよう、逆充填ガスの許容量を増加させる働きをする。

図4を参照すると、図示のミラー構造の導電性電極コーティング4、4'は、ほぼ透明である。同様に、図7に示したミラー構造では、導電性電極コーティング4、4'および基板3は、ほぼ透明である。

しかし、図5を参照すると、図示のミラー構造の第1基板2の導電性電極コーティング4のみが、ほぼ透明である必要がある。つまり、導電性電極コーティング4'は、ほぼ透明である必要はない。また、第2基板3はほぼ透明である必要はない。本発明のこの態様では、反射材の層は、第2基板3の内面に直接コーティングされ、これも導電性電極コーティング4'の働きをする。

導電性電極コーティング4、4'の一方には、酸化タンゲステンのような有機遷移金属酸化物などのエレクトロクロミック固体膜7のコーティングが蒸着される。本明細書で述べるように、光互変が問題となる場合は、エレクトロクロミック固体膜7は、基板3の内面(この表面は導電性電極コーティング4'でコーティングする)に配置するとよい。そうすることによって、エレクトロクロミック固体膜7は、その前に配置されて、入射光に近い方のミラーの成分の遮蔽および／または吸収機能の恩恵を受ける。

銀またはアルミニウムは、いずれの金属もミラーの反射要素として働くことができる。基板3の導電性電極コーティング4'の適切な選択肢たり、一般に金属コーティングは、ITOまたは不純物を添加した酸化スズなどの半導体酸化物より、はるかに導電性が高い。導電性電極コーティング4'として金属の薄膜を使用した結果、たとえばスクエア当たり約40から約100オームのように、比較的高い面積抵抗を考慮に入れて、基板2のほぼ透明な導電性電極コーティング4を選択することができる。これが望ましいのは、面積抵抗の高い導電性電極コーティングの方が、面積抵抗が低い導電性電極コーティングより一般に薄く、

費用がかからないからである。ITOまたは不純物を添加した酸化スズは、導電性電極コーティング4' として働く銀またはアルミニウムなどの反射要素として、金属の薄膜と組み合わせて使用するほぼ透明な導電性電極コーティング4に適した選択肢である。また、このような金属の薄膜を導電性電極コーティング4' として使用すると、導電ストリップまたはクリップのコネクタ（「母線」として知られる）は、導電性電極コーティング4' 上で、外周の大部分で使用されるのではなく、接点にまで長さを短くすることができる。つまり、母線9は、金属の薄膜の一部にのみ取り付けられ、なおかつ導電性電極コーティング4、4' 全体に適切な電位を印加することができる。

さらに、導電性電極コーティング4' としてミラーの反射要素を使用すると、生産の立場からも魅力的である。このように使用すると、追加の電極層または反射要素を提供する必要がないので、材料費も製造費も削減される。また、この二重目的の反射要素／導電性電極コーティングは、環境的に魅力的である。というのは、鉛系の場合もある上塗りを塗布することによる環境劣化など、劣化に対する抵抗力を強化する必要がないからである。また、ミラー構造の最後部表面に配置されたこのような従来の反射要素は、通常は不透明で、後述するように、このような透明な結果、特定のミラー構造で「オン・デマンド・ディスプレー」が望ましい場合、追加の製造努力が必要になることがある。

反射材、通常は銀の層と、これが塗布されている基板3の表面との間に、接着促進剤（「接着促進剤」）として作用する薄膜接着強化手段をコーティングすることが望ましい。（図6参照。）接着促進剤11は、基板3の表面への反射材の層の長期的接着を強化する。当技術分野では、銀などの反射材をガラスなどの基板に接着するには、特に反射材を蒸着などの真空付着プロセスで付着させる場合に、特定の困難があることが知られている。本発明の接着促進剤11は、これらの困難を克服し、エレクトロクロミック・ミラーで反射要素／導電性電極という2つの目的で機能するコーティングを塗布するのに、実際的な方法を提供する。

適切な接着促進剤11には、クロム、ステンレス鋼、ニッケル合金（たとえばハステロイ）、チタン、モネルメタル、ニクロム、モリブデン、金属酸化物（たとえば酸化銀、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、不純物を添加し

た酸化亜鉛および酸化クロムなど)など、銀とガラスの界面との接着力を強化する金属および金属酸化物の薄膜がある。本明細書で述べるように、接着促進剤として、(酸化インジウム・スズや不純物を添加した酸化スズなどの)金属または導電性金属酸化物の薄膜を使用することは、(金属を基板の表面に蒸着して金属または金属酸化物のコーティングを形成することが、比較的単純なために)コストが低く、その導電性が導電性電極コーティング4'の導電性を増加させ、機械的硬度が高いという観点から、有利である。また、このような金属または導電性金属酸化物の薄膜を、反射材の層の下塗りとなる接着促進剤として使用すると、母線9の導電性を維持するのに役立つ。これは、接着促進剤が、導電性を維持する導電性材料であるので、母線(たとえばクリップ・コネクタ)が反射材の層を貫通する場合に、特に有利である。

接着促進剤11は、単一金属、金属酸化物、または金属と金属酸化物との組合せでできた薄膜の下塗りでもよい。基板3の表面に対する反射材の層の接着力を促進する方法には、銀などの金属の真空蒸着やスパッタリングなどの付着があり、これは、最初は酸素が豊富な雰囲気中で行われる。この雰囲気中で、酸化銀の薄膜を、基板3の表面に塗布する。次に、酸素雰囲気を累進的にゼロに下げることにより、累進的に減少した量の酸化物が、基板3に付着した薄膜の金属含有量に関連して形成される。最後に、雰囲気中に酸素がほとんど、あるいはまったくなくなり、銀の薄膜が、既に形成されているそれ自体の酸化物／勾配酸化物の下塗りの上に蓄積し、基板3の表面と反射材の層との間に、接着促進層を形成する。同様に、クロムは、最初は酸素の分圧を強化した雰囲気中で、酸化クロムの薄膜として付着し、その後、酸素の供給を枯渇させることによって、金属質クロムの薄膜を付着させる。再び酸素を導入して酸化銀を付着させ、最後に不活性雰囲気中で金属銀の薄膜を付着させてもよい。基板は、金属を反応により付着させて金属酸化物を形成する間、約100°Cから約500°Cの範囲(好ましくは約150°Cから約400°Cの範囲)の温度などに加熱してもよい。この方法で基板を加熱すると、金属から酸化物を反応形成するのに役立ち、接着力をさらに強化することになる。さらに、酸化クロム、酸化銀、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、または酸化タンタルなどの金属酸化物を、酸素が豊富

な

雰囲気中で反応により付着させるなど、真空付着（たとえば蒸着またはスパッタリング）により付着させ、接着促進剤11を形成することができる。

接着促進剤11は、約10Åから約2,500Å以上の範囲の厚さがよく、約50Åから1,000Åが好ましい。

接着促進剤11は、単一の薄膜コーティングまたは薄膜コーティングの積重ねでよい。たとえば、基板3の内向きの表面は、最初に、酸化インジウム・スズの導電性金属酸化物の接着促進剤コーティングでコーティングし、次にこれをクロムの金属接着促進剤コーティングで上塗りして、この積重ねに銀の反射コーティングを上塗りすることができる。

エレクトロクロミック固体膜を使用するミラーに加えて、本発明の接着促進剤11は、エレクトロケミクロミック・タイプのエレクトロクロミック溶液技術など、他のタイプのエレクトロクロミック技術を使用するミラーにも使用することができる（たとえばByker I、Byker II、Varaprasad IおよびVaraprasad IIIを参照）。したがって、接着促進剤11を使用して、単一のコーティングまたはコーティングの積重ねが、反射要素／導電性電極という2つの目的で機能するエレクトロクロミック溶液を含むエレクトロクロミック・ミラーを製造することができる。

幾つかの用途では、基板2または3の内面の一部に、その縁から内向きに付着材（酸化タンクステンや銀など）が蓄積するのを防止することが望ましい。この点に関して、磁化可能な金属マスクを、このような付着材の蓄積を防止したい部分の上に配置してもよい。次に、材料を付着させている間に、磁気の影響を受ける基板の部分に磁化可能な金属マスクを保持する。たとえば、基板3の内面を接着促進剤（たとえばクロム）、反射材（たとえば銀）の層およびエレクトロクロミック固体膜（たとえば酸化タンクステン）の層でコーティングする前に、磁化可能な金属マスクを、その内面の所望の位置に配置することができる。磁石を、基板3の内面のその位置の後ろで、基板3の最後部表面に配置し、確実にマスク所定の位置に保持することができる。クロム／銀／酸化タンクステンの積重ねを

基板3の内面に付着する作業が終了した後、マスクを除去すると、表面に付着物がない部分が形成される。

前述したように、間隔をあけたガラス基板2、3は、その間に密封手段5が配置され、エレクトロクロミック固体膜7と電解質6とが配置された窓ガラス間の間隔を規定するのに役立つ。密封手段5は、エレクトロクロミック固体膜7および電解質6の成分、さらに装置に使用されている他の材料に対して不活性（物理的、化学的および電気化学的に不活性）な材料で製造することができる。このため、密封手段5は、エポキシ樹脂やシリコーンなどの様々な熱硬化性材料、可塑化ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、パラフィンワックス、イオノマー樹脂、様々な無機材料などの熱可塑性材料から選択することができるが、これに限定されるものではない。これ以外の適当な密封材料については、米国特許第5,233,461号(Dornan)を参照されたい。

密封手段5の厚さは、約10μmから約1,000μmまで変化してよい。しかし、この厚さは約50μmから約100μmが好ましい。

また、密封手段5は、電解質6が液体相の場合に、それがエレクトロクロミック要素1から逃げたり、電解質が液体相であっても固体相であってもそれに環境の汚染物質が浸透したりすることを防止する。言うまでもなく、電解質が固体相の場合、ミラーから電解質が漏出したり染み出したりすることは問題ではないが、汚染が問題となることがある。

密封手段5は、潜伏硬化性エポキシなど、潜伏硬化性接着生成物を硬化させることによって形成したポリマーの密封材であることが望ましい。このような潜伏硬化性接着生成物は、接着剤の技術分野では周知のように、1つの接着剤システム（たとえば潜伏硬化性エポキシ・システム）を構成する。潜伏硬化性接着剤システムは、1つのパッケージ内で硬化していない形、または部分的にしか硬化していない形で供給され、（2成分のエポキシ・システムのような多くの接着剤システムでよくあるように、樹脂と別個の硬化剤とは異なり）2種類以上の成分を混合する必要がないので、1パッケージ・システムとも呼ばれる。このため、密封手段5の形成時に、2種類以上の成分を混合する必要がない。

潜伏硬化性エポキシは、通常、可使時間が比較的長く（たとえば室温で数時間から数日）、そのため室温では目に見えるほど硬化しない。しかし、高温に曝すと（その温度は選択した樹脂および潜伏性硬化剤によって異なり、通常、本発明

で使用する好ましいシステムでは、活性化する温度は少なくとも約60°Cで、少なくとも約90°Cがより好ましい）、急速に硬化して、意図された硬化および接着強度を達成する。したがって、潜伏硬化性エポキシには、活性化の温度があり、その下では有意の硬化は開始しないが、その上では比較的急速な硬化が得られる。このようなシステムを、本発明のエレクトロクロミック・セルの密封材料として使用すると有利である。また、潜伏硬化性接着剤は、エレクトロクロミック・バックミラーのようなエレクトロクロミック装置の商業的規模の製造法（シルクスクリーンによる製造か、あるいはニードル弁のディスペンサから直接分配されるか）に、特に影響を受ける。これらの潜伏硬化性接着剤は可使時間が長いので、接着剤が室温硬化によって過度に老化しないという保証付きで（老化すると、このようにして形成した密封材にばらつきが生じ、信頼性が落ちる可能性がある）、接着剤のバッチを長時間の生産にわたって使用することができる。これらの潜伏硬化性接着剤によって、容易かつ経済的に製造することができる。というのは、このような1パッケージの潜伏硬化性システムを使用することにより、密封接着システムが室温で硬化した場合と異なり、シルクスクリーンおよびディスペンサ・システムが詰まつたり、遮断されたりすることなく、接着システムの粘度が、生産日を通して比較的一定になるからである。シルクスクリーン上で、あるいは、たとえばディスペンサの管、ニードルなどの中で早期に硬化する接着剤を減らしたり、ほぼなくしたりするので、掃除も容易になる。

密封手段5の形成に有用な1パッケージの潜伏硬化性接着生成物には、通常、樹脂（テキサス州HoustonのShell Chemical Companyが市販しているEPON Resin 828などのエポキシ樹脂が好ましい）、および潜伏性硬化剤（ジシアノジアミド、変性アミン、有機酸無水物、マイクロカプセルに入れたアミン、重合多官能価エポキシ基に封入したエポキシ基アダクト、およびアジピン酸ジヒドラジドなど）がある。潜伏性硬化剤は、ペンシルバニア州Allentown の Air Products and

Chemicals IncorporatedからANCAMINE<sup>R</sup> 2014ASおよびANCAMINE<sup>R</sup> 2014FGの商標で出ているように、市販されている。これらの潜伏性硬化剤は、変性アミンである。イミダゾール系システムなど、他の潜伏性硬化剤を使用してもよい。これらのイミダゾール系潜伏性硬化剤も、Air Products and Chemicals Incorporated から

IMCURE<sup>R</sup> (IMCURE<sup>R</sup> AMI-2など) およびCUREZOL<sup>TM</sup> (CUREZOL<sup>TM</sup> 2E4MZ、1B2MZ、2PZ、C17Z、2MZ Azine、2PHZ-5および2MA-OKなど) の商標で出ているように、市販されている。また、潜伏性硬化剤は、ニュージャージー州TeananckのAJINOMOTO Incorporated からAJICURE<sup>R</sup> の商標で市販され、その例にはAJICURE<sup>R</sup> PN-23およびAJICURE<sup>R</sup> MY-24がある。潜伏硬化性エポキシのような潜伏硬化性接着剤は、充填材 (イリノイ州ElcoのUNIM Specialty Minerals Incorporatedから市販されているIMSIL A-8のようなシリカ系充填材、およびイリノイ州QuincyのJ. M. Huber Corporationから市販されているSS-14066 HUBERCARB OPTIFILLのような炭酸カルシウム系充填材など) 、以下の表 I に上げたシランカップリング剤のような結合剤 (接着促進剤として有用) を含むことを選択することができ、それが望ましい。

表 I

シラン／販売業者	化学名
Z6020, Dow Corning	N-(2-アミノエチル)-3-アミノ-プロピルトリメトキシシラン
Z6032, Dow Corning	N-[2-ビニルヘンジルアミノ-エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
Z6076, Dow Corning	3-クロロプロピルトリメトキシシラン
A87, Union Carbide	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
A1100, Union Carbide	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
A174, Union Carbide	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
Aldrich Chemicals	2-ジクロロプロピルトリメトキシシラン
Aldrich Chemicals	ジフェニルジエトキシシラン
Q1-6101, Dow Corning	所有権で保護された有機トリメトキシシラン

着色剤 (カーボンブラックおよび重金属または鉄系顔料など) およびスペーサー・ビーズ (ガラスなど) を含めてもよい。経済的に製造でき、合わせた基板で優

れた二重像性能を呈する、エレクトロクロミック・バックミラーの商業ベースの生産に特に有用な潜伏硬化性接着生成物は、以下を含む。

成 分	タ イ プ	樹脂に対する割合(%)	タ イ プ
樹脂	EPON 8281	—	エポキシ
潜伏性硬化剤	ANCAMINE® 2014FG	28	変性アミン
充填材	炭酸カルシウム	30	
着色剤	カーボンブラック	1	
スペーサ・ビーズ	ガラス	1	

この潜伏硬化性接着生成物は、シルクスクリーンで密封手段5を形成するか、カリフォルニア州Carlsbad のASYMTEK がAUTOMOVE という商標で提供している、コンピュータ制御の高速流体配給システムなどの自動流体配給システムを使用して、塗布することができる。密封手段5の確立に使用する接着生成物に、潜伏性硬化剤（室温では長期にわたって安定であるが、高温では急速に硬化する）を使用するのは、自動流体配給システムを使用する場合には、特に有利である。このようなシステムでは、流体の粘度を一定にし、制御することが容易になり、基板の周辺に配給する流体接着剤のビーズの稠度および精密度も促進される。潜伏性硬化剤は、ASYMTEK が市販しているDV-06弁のような回転容積式("RPD")弁など、精密配給弁を使用する場合に、特に望ましい。

潜伏硬化性接着剤をスクリーン印刷するか、基板の外周に配給し、第2基板をこれと並置して窓ガラス間に間隔を有するセルを確立したら、潜伏硬化性接着剤を通常は約60°C以上の高温にさらして、急速に硬化させることができる。ANCA MINE® 潜伏性硬化剤を使用し、約100°C以上の温度に約1時間以内さらして硬化するエポキシ接着系が、優れた性能を有する。さらに、硬化した密封剤は、沸騰した湯に96時間以上さらすと、弾性を呈する。このようなANCAMINE® で硬化したミラー・セルの二重像性能は、エレクトロクロミック・バックミラーの一般的な使用中に、硬化して密封手段5を形成する潜伏性硬化剤を使用したセルから測定された二重像は、同様に処理し、2成分のエポキシを使用して密封手段5を形成したエレクトロクロミック・バックミラーより常に低いという点で、同様の

2成分のエポキシ系より優れていることも分かっている。また、1パッケージの潜伏硬化性接着剤の硬化によって形成した密封手段5のガラス纖維温度(T<sub>g</sub>)

は、約140°C未満であることが好ましく、約120°C未満がより好ましく、約100°C未満が最も好ましい。

1パッケージの接着および密封系は、潜伏性硬化剤が既に接着生成物に組み込まれて供給され、これも市販されている。このような1パートの硬化性接着剤は、不可欠の硬化剤または触媒を組み込み、通常は液体エポキシ樹脂およびジシアシンジアミド硬化剤を含む。その例には、ニュージャージー州Princeton のAl TechnologyがEH7580、ME 7150-SMT または ME 7155-ANC という商標で販売している1パート・エポキシ接着剤、ニュージャージー州Wayne のAmerican Cyanamid がCYBOND 4802 という商標で販売している1パート・エポキシ接着剤、およびコロラド州Commerce CityのCHEMREXがCHEMREX 7459-9772 という商標で販売している1パート・エポキシなどがある。また、空気中の酸素または水分によって活性化したり硬化したりする1パート好気性接着および密封系も、密封手段5の形成に使用することができる。このような1パート好気性接着および密封系の一例は、水分で活性化するシリコーンである。

バックミラーの二重像性能は、真空補助密封技術を使用すると、大いに役立つ。このような技術の一例は、真空バッグ技術で、これは、スペーサ・ビーズのようなスペーサ手段を、合わせる基板の表面上に配置し、真空を用いて、基板間の一貫性をさらに確保する。少なくとも一方の基板（通常は第1または前方の基板）が他方より薄いことが好ましく、少なくとも一方の基板が0.075"以下の厚さであることが好ましくて、0.063"以下の厚さがより好ましく、0.043"以下の厚さが最も好ましい。このように二重像性能を改善することは、凸状または複数の半径を有する外部ミラー部品を生産する場合、および（クラス8の大型トラックのミラーなど）面積が大きい部品を生産する場合、および特に凄惨に真空逆充填を用いる場合に、特に望ましい。

真空補助密封技術を用いて、硬化していない密封用接着剤（およびスペーサ・ビーズを任意で含む）を、第1基板の外周に配給することができる。スペーサ・

ビーズは、好ましくは負荷に耐えられるガラス・ビーズで、第2基板の表面全体にはらまかれ、第1基板がその上に並置される。次に、このように合わせたアセンブリを（仮クランプ、仮取付具などで）仮に固定し、（ヘヴィデューティの”M

YLAR”バッグなどの）真空バッグに入れる。次に、真空ポンプを使用して、このバッグから強制排気し、真空にする。ここで、合わせる基板の表面上に大気圧が均等にかかるべく、基板を互いに強制的に適合させ、窓ガラス間の所期の間隔を確立するため選択した精密ガラス・スペーサにも適合させる。このように少なくとも $2 \text{ lbs./in}^2$  の圧力がかかった仮止めアセンブリ（まだ真空バッグの中にある）を、次に、密封用接着剤が硬化して定着するよう、大気圧の炉（または、数気圧にもなる加熱オートクレーブ）に入る。これは、気密性にするためバッグを密封して維持した真空を用いるか、真空ポンプへのホースを取り付けたままで実施してよい。通常はエポキシである密封剤が硬化し、定着すると、基板がスペーサ・ビーズに対して、および互いに対し適合し、真空バッグに通気して組み立てた部品を除去しても、硬化した接着密封剤によって保持される。

少なくとも約 $140 \text{ cm}^2$  の面積を有する外部ミラーの場合は、積層エレクトロクロミック・セルの基板間にある窓ガラス間のスペース内の位置に、少なくとも幾つかの頑丈なスペーサ手段（精密ガラス・ビーズなど）を配置することが望ましい。このようなスペーサ・ビーズは、基板（通常はガラス）および電解質の屈折率と光学的に一致するように、約1.4から約1.6の範囲の屈折率を有するように選択することが好ましい。硬質のスペーサ・ビーズは、窓ガラス間の間隔の適合性および均一性を助けるばかりでなく、液体または濃縮液体を使用する外部バックミラー・アセンブリの、外周の密封剤の完全性を維持するのにも役立つ。たとえば、設置者または自動車の所有者が、ミラーの中心を押して、中心部の流体または濃縮流体を圧縮したことにより、周囲に密封剤に油圧が蓄積すると、周囲の密封剤が破裂することがある。このようなスペーサ・ビーズを使用すると、特に窓ガラス間のスペース内の中心部に配置すると、外部バックミラーが平坦なミラーか、凸状ミラーか半径が複数あるミラーかに関係なく、この点で有益であり、少なくとも第1または前方の基板（運転者または保守要員が触れる基板

) が、厚さ約 0.075" 以下など比較的薄いガラスの場合に、特に有益である。たとえば、約  $140 \text{ cm}^2$  以上の面積の大面積ミラーなどの外部のバックミラーに、2枚の基板を使用し、それぞれが約 0.075" 以下の厚さであると、重量が軽くなる（振動を軽減し、ミラー・ハウジング内の手動および電動ミラーの調節を

容易にする）、二重像性能が改善される、凸状や半径が複数ある部品の曲がりの精度が上がるなど、多くの利点がある。

また、密封手段 5 には、多少フレキシブルなポリマー密封材を使用して、合わせた基板からの二重像を減らし、固体電解質を使用した組立てのための高温／低温熱衝撃性能を改善すると有利である。たとえば、密封手段 5 は、（コネチカット州 Newington の Loctite Corporation が VISLOX V-205 の商標で市販しているような）1 成分で黒い付加硬化シリコーン・ポリマー系、または（ミシガン州 Midland の Dow Corning が Q3-6611 の商標で市販しているような）ガラスに対する強力な自己下塗接着力を発現する、下塗り不要の 1 パートの流動性接着剤でもよい。あるいは、Dow Corning が市販している X3-6265 のように、チキソトロープの 1 パート・シリコーン・エラストマー接着剤を使用して、密封手段 5 を形成してもよい。軟質エポキシ樹脂を使用して、密封手段 5 を形成してもよい。

ビスフェノール A 系の標準的エポキシ樹脂および一般に使用されている硬化剤は、通常は脆弱なので、硬質および軟質硬化系になるよう改質する必要がある。樹脂系は内部柔軟性（一般に柔軟性と呼ばれ、硬化剤の一部として長鎖脂肪族アミンを使用し、アミノ化またはカルボキシル化したゴムを添加し、カルボキシを末端基とするポリエステルを添加し、ヒドロキシル官能基を含む長鎖有機化合物を添加し、エポキシ化油を含む長鎖脂肪族エポキシ基物質を使用して得られる）、および可塑剤を使用した外部柔軟性を有することができる。典型的なエポキシ樹脂（たとえばエポキシ基当量が約 185）に、テキサス州 Houston の Texaco Chemical Company が JEFFAMINE<sup>TM</sup> 400 という商標で販売しているポリオキシプロピレンジアミンなどの二官能価第一アミン硬化剤を添加して柔軟にするよう、内部柔軟性が好ましい。上記の柔軟剤は、樹脂の百分の約 20～50 の割合で

使用することが望ましい。このように柔軟化したエポキシ系は、約50から約150の範囲内の破断点伸び率を有するが、これに対して硬質エポキシは約10未満である。また、FLEXOBOND 431（マサチューセッツ州 Watertown の Bacon Industries が市販している透明な2パートのウレタン系）などのウレタン接着系を使用してもよい。

任意選択で、二重密封剤を使用することができるが、これはシリコーンなどの

酸素透過性密封剤を使用する場合は望ましい。この場合、第1密封剤（シリコーンおよび軟質系を使用する場合は、内部密封剤であることが多い）をスクリーン印刷／配給し、異なる材料の第2密封剤（第1密封剤が軟質の場合は、硬質エポキシであることが多い）を第1密封剤と分けて、別個にスクリーン印刷／配給する。したがって、たとえば硬化していないシリコーンのビーズを基板の外周の内側および周囲にスクリーン印刷／配給し、次に、硬化していないエポキシのビーズをシリコーン・ビーズの外側かつ基板の外周に配給する。次に、二重密封接着剤が間に挟まれるように、第2基板を第1基板に合わせ、両方の接着密封剤を炉内で硬化し、所望の硬化二重密封剤を形成する。

また、密封手段5が単一の密封剤でも二重密封剤でも、密封剤、または少なくともその一部が、アセンブリの基板の外周に電気母線機能を提供するよう、密封剤は硬化した導電性接着剤に適合することが望ましい。このような密封剤と母線との組合せを使用する場合は、基板2および3の内向きの表面が短絡しないよう、注意しなければならない。短絡を未然に防ぐために、図14-Aに示すような密封構造を使用してもよい。図14-Aを参照すると、基板1420および1430の内向き表面が、導電性電極1420'および1430'でコーティングされている。基板1420、1430は、コンパウンド密封材1450で合わされている。コンパウンド密封材1450は、伝導性の密封層1450A（たとえば、下記のような導電性エポキシで形成される）および不導性の絶縁密封層1450B（たとえば、従来の不導性エポキシで形成される）を含み、後者は2枚の導電性電極が伝導性密封層1450Aを介して電気的に短絡しないよう絶縁する。コンパウンド密封材1450は、基本的に部品の外周に境界線を描くので、伝導

性密封層1450A（これに対して、電気的リード線1490を介して電位を接続することができる）は、基板1420と1430との間に挟まれたエレクトロクロミック媒体（図示せず）の周囲およびそれ全体に、比較的均一に印加電力を配給する導電性母線の役割を果たす。

基板1420、1430の対向する表面の少なくとも一方にある導電性電極1420'、1430'を、（図14-Bに示すように）外周縁の領域で除去する（または最初からコーティングしない）場合は、（図14-Aのコンパウンド密

封材剤と異なり）単一の伝導性密封剤を使用することができる。図14-Bを参照すると、導電性密封材1450Aが、基板1430の表面上の導電性電極1430'を、対向する基板1420のコーティングしていない剥き出しの表面に結合する。伝導性密封層1450Aの基板1420への接点領域には、導電性電極1420'がないので、伝導性密封層1450Aは電極1420'および1430'を短絡しない。導電性密封層1450Aは、母線と密封材との2つの役割を果たし、装置の組立てと製造を経済的かつ容易にする。導電性密封層1450Aは、セルのための単一の密封材を形成するか、あるいは、たとえば導電性密封材の内側に従来の不導性エポキシを使用する場合は、二重密封材の一方を形成することができる。

このような構造は、図5および6に示すような装置に、特に影響を受ける。たとえばバックミラーでは、取付具が基板の外周縁にマスクを形成できるが、クロムの接着層の後にアルミニウムの反射層を付着させ、その後にタンクステンのエレクトロクロミック層を付着させる。コーティング用取付具でマスキングされた状態の縁は、このようなコーティング用取付具から取り外されると、コーティングされていず、透明な導体でコーティングされた対向の基板に伝導性エポキシ密封剤を介して接合するため、剥き出しのガラス表面を呈する。このような構成では、伝導性密封材は、これと接触する、透明な導体でコーティングされた基板のため、対向する基板の反射／接着層を短絡させることなく、母線として働くことができる。このような構造には、マサチューセッツ州 Tyngsboro のCreative Materials Incorporated がCMI 106-32Aという商標で市販しているような、短時間

で硬化し銀を充填した単一成分の導電性エポキシ接着剤を使用することが好ましい。あるいは、溶剤に対する抵抗力がある導電性接着剤（硬化時の銀の含有率が約85%を超える）である、102-05Fおよび114-11（これもCreative Materials Incorporatedが市販している）導電性インクを使用することができる。

あるいは、デラウェア州WilmingtonのE. I. du Pont de Nemoursが5025という名称で市販しているような、銀の導電性ポリマーの厚膜コンパウンドを使用してもよい。DuPontの5025は、約12~15mΩ/スクエア/ミルの風乾面積抵抗を有する、スクリーン印刷可能な伝導性インクである。熱硬化性銀インク

を使用してもよく、導電性および密封性について、風乾種より好ましい。このような熱硬化性銀インクは、単一成分のエポキシ系インクで、通常は銀の含有率が焼く50%を上回り、約75%を上回ることが好ましく、約150°Cの温度に焼く1時間曝して焼き付けられる。適切な熱硬化性伝導性エポキシは、DuPontが市販している5504Nである。また、AREMCO-BOND 525（ニューヨーク州OssiningのAremco Products Incorporatedが市販している）のような導電性接着剤を使用することもできる。AREMCO-BOND 525は、約350°Fの温度で約1時間焼き付けると硬化する導電性接着剤である。

密封剤のレジリエンスに関して寿命が長い密封剤の完全性を高めるため、基板2、3の一方の外周縁に向かって付着させたエレクトロクロミック固体膜7を除去し、それによって密封剤が基板2の導電性電極コーティング4と基板3の導電性電極コーティング4'との間に直接形成される、導電性電極でコーティングされたガラス基板2、3の少なくとも一部の間に直接形成することができる。これは、たとえば酸化タンクステンを大きめのガラス板に付着させ、次にそこから基板を着ろ取ることによって得られる。こうすると、酸化タンクステンのコーティングが基板の切断縁まで延びる。次に、様々な除去手段を用いて、基板の外周縁の内側で、基板からこの部分のコーティングを約2mm未満から6mm程度まで除去する。このような除去手段には、水またはわずかに酸性の溶液または塩基性水溶液などを使用した化学的除去、刃などを使用した物理的除去、レーザー・エ

ッチング、サンドブラスト等がある。外周縁の導電性電極コーティング4、4'も、酸化タンクスステンの上塗りとともに、同様の方法で除去することができる。

あるいは、エレクトロクロミック固体膜7を付着させる前に、基板2、3を所望のサイズおよび形状に、予め切断することができる。このように予め切断した基板を、マスキング用取付具の中に装填して、約2mm未満から約6mmまで、縁から内方向など、基板の縁から既定の距離だけ、エレクトロクロミック固体膜7の付着を防止することができる。マスキング・システムは、小さいタブ状突起部も勘案し、同じ1つの付着操作で付着させた導電性電極コーティング4、4'およびエレクトロクロミック固体膜7への電気的接続を容易にする。言うまでも

なく、タブ状突起部が望ましくない場合は、可動取付具を使用するか、真空を破壊して取付具を再構成することもできる。

酸化タンクスステンなどのエレクトロクロミック固定膜には、水分が浸透することが知られている。したがって、密封手段5をエレクトロクロミック固体膜7上の全体または一部に配置する場合は、組み立てた積層材の接合部の外周に第2の風雨遮断層12を使用して、このような水分の浸透または他の環境的劣化要素の浸透によって損なわれるような密封材の完全性を最適化すると有利である。第2風雨遮断層12として使用する適切な材料には、紫外線、室温または熱で硬化可能なシリコーン、エポキシ、エポキシ基、およびウレタンなどの接着剤がある。

市販されている接着剤には、“CYRACURE”樹脂UVR-6100（混合シクロアルキルエポキシ基）、UVR-6105（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシクロヘキサンカーボキシレート）、UV4-6110（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート）およびUVR-6128（ビス-（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペート）、および“CYRACURE”希釈剤UVR-6200（混合シクロアルキルエポキシ基）およびUVR-6216（1,2-エポキシヘキサデカン）など、コネチカット州 Danbury のUnion Carbide Chemicals and Plastics Co. が“CYRACURE”という商標で販売しているシクロアルキルエポキシ基D.E.R. 736エポキシ樹脂（エピクロロヒドリン-ポリグリコール反

応生成物)、D.E.R. 755エポキシ樹脂(ポリグリコールのビスフェノールA-ジグリシジルエーテルのジグリシジルエーテル)およびD.E.R. 732エポキシ樹脂(エピクロロヒドリン-ポリグリコール反応生成物)、D.E.N. 431、D.E.N. 438およびD.E.N. 439(フェノールエポキシ基)などの、ミシガン州Midland のDow Chemical Co. が市販するエポキシ基、および"EPON"樹脂825および1001F(エピクロロヒドリン-ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂)のような、イリノイ州Oak BrookのShell Chemical Co. が市販するエポキシ基などがある。

第2風雨遮断層12として本明細書で使用するのに特に適した、その他の市販されている接着剤には、"ENVIBAR"UV 1244T(シクロアルキルエポキシ基)など、コネチカット州Danbury のUnion Carbide Chemicals and Plastics Co. が

"ENVIBAR"という商標で市販しているエポキシ基がある。

第2風雨遮断層12を、紫外線硬化性接着剤の場合は、Fusion UV Curing Systems F-300 BおよびF-450(イリノイ州Buffalo Grove のFusion UV Curing Systems)、Hanovia UV Curing System(ニュージャージー州Newark のHanovia Corp.)、RC-500 A Pulsed UV Curing System(マサチューセッツ州Woburn のXenon Corp.)および弱い水銀灯とターンテーブルを装備したSunlighter UVチャンバーなど、市販されている硬化システムを使用して、密封手段5間のいかなる接点でも、基板2、3間で密封した接合部の周囲に形成することができる。

印加電位の源を、線、はんだなどの電気リード線10によって、エレクトロクロミック・ミラーのエレクトロクロミック要素1に導入することができる。電気リード線は、通常、母線9に接続または取り付け、母線は通常、導電性電極コーティング4、4'に接続するか取り付ける。母線9は、金属、合金、超音波はんだ(たとえば東京の旭硝子製造のCerasolzer<sup>TM</sup>)、金属リボン・コネクタ、伝導性ポリマー(たとえば導電性ゴムおよび導電性エポキシ)、銀フリット(導電性銀フリット#7713(デラウェア州Wilmington のE.I. du Pont de Nemours and Company が市販))などの導電性フリットなどの様々な導電性材料から製造することができる。徹底的ではないが、このような導電性材料に関する説明が、Lynam IVに見られる。導電性銀フリットまたははんだなどの母線材料は、基板の切断縁

にまで重なり、本発明の面一のアセンブリで、電気的リード線の接続を容易にすることもできる。

導電性電極コーティング4、4'の露出部分を、基板2、3の互いに対して反対方向に転位させ、つまり基板2、3および密封手段5によって生じた空洞から横方向であるが平行に設け、基板2、3上に母線9を取り付けるか接着することができる。(図11Aを参照。)また、基板2、3は、互いに対して反対方向に転位させた後に、互いに対して垂直方向に転位させることにより、ずらして導電性電極コーティング4、4'の露出部分を設けることができる。(図11Bを参照。)基板2、3の寸法は、たとえば、基板2が基板3より幅または長さ、あるいはその両方が大きいようにすることもできる。したがって、基板2、3を単に間隔をあけた関係で、中心部分が整列するように配置すると、寸法が大きい方の

基板の外周縁が、寸法が小さい方の基板の外周縁を越えて延びる。したがって、どちらの基板2、3の幅や長さが大きいかに応じて、導電性電極コーティング4または4'の一部が露出する。(図11Cを参照。)

導電性電極コーティング4、4'の露出部分は、基板2、3が同様の寸法になるようなサイズおよび形状である、面一の設計でも設けることができる。このような面一の設計では、第1基板2および第2基板3のそれぞれに、その個々の縁に沿って適切な位置に刻み目を付けることができる。このように設けた刻み目は、印加電位を導入するために電気リード線10を接続または取り付けた母線や接点にとって、適切な領域となる。

基板3にその縁に沿って適切な位置少なくとも1ヶ所に刻み目を入れた状態で、反射材の層を、基板3の内向きの表面に塗布することも望ましい。この方法で、基板2の導電性電極コーティングを施した対面に、直接アクセスすることができる。同様に、基板2も、基板3の1個または複数の刻み目から適切に間隔をあけた位置に刻み目を設け、基板3の導電性電極を施した内面へのアクセスを提供することができる。これらの刻み目は、接続または取り付ける電気リード線10のために便利な領域を提供し、ミラー・アセンブリ全体の寸法内でこのような接続または取付けができるようにする。たとえば、基板2、3の一方または両方で

、1つ以上の縁に沿って刻み目をつけ、次に、基板2、3の導電性電極コーティング4、4'の露出部分に、母線9を取り付ける。次に、電気リード線10を母線9に結合することができる。ミラー・アセンブリの外周縁にこれ以上電気的接続部を必要とせずに、基板2、3の内面に電気的接続部を作成することができる。そのため、導電性電極コーティング4、4'への電気的接続は、反射要素やミラー・ケーシングまたはハウジングによって、視界から隠される。

あるいは、基板2、3の個々の縁に沿った適切な位置に、1個または複数の局所的突起を設け、基板2、3の導電性電極コーティングを施した内面への直接アクセスを容易にすることができる。

母線9は、金属薄膜で構成することもでき、その厚さは約500Åから約50,000Å以上の範囲であることが好ましい。このような金属薄膜の母線は、蒸着またはスパッタリングなどの真空付着により、導電性電極4および／または4'

に付着させ、これは通常、約0.05mmから約6mmの範囲の幅を有し（厚さは0.05μmから約5μm以上の範囲が好ましい）、基板の外周縁の内部にある。

金属薄膜の母線を形成するには、ほぼ透明な導電性電極コーティングを施した基板の特定の領域にマスクを取り付け、マスキングしていない外周領域の少なくとも一部、および好ましくは大部分を残す。次に、クロムや銀、または銅、チタン、鋼、ニッケル合金などのその他の金属のような金属の薄膜を、真空付着プロセスを使用して、表面全体に付着させ、マスキングした中心領域とマスキングしていない外周領域の双方をコーティングすることができる。経済的に製造するため、基板2の内面、導電性電極コーティング4'およびエレクトロクロミック固体膜7に、真空付着プロセスの1つの段階で金属薄膜の母線を確立することが望ましい。したがって、中心を整列させ、たとえば基板3（コーティングしていないガラス）をほぼ透明な導電性電極コーティングを施した基板2の表面に重ねると都合がよく、ここで基板3は長さも幅も、基板2より約2mmから約4mm小さくなるようなサイズおよび形状にする（たとえば図11Cを参照）。こうする

と、約2mmから約4mmの基板2の外周縁は、基板3の外周縁を越えて延びる。この場合、基板2は、たとえばITOでコーティングしたガラスで製造し、基板3は透明なソーダ石灰ガラスから製造する。この構成では、真空付着プロセスを用いて金属薄膜を表面全体に付着させ、任意選択で、その上に金属酸化物を付着させることができる。

付着プロセスが完了すると、基板2、3を互いから分離する。次に、基板2の外周縁にクロム／銀のコーティングで構成された金属薄膜の母線が形成されているのが見え、基板2の方が寸法が小さいので、付着中に、基板3が基板2の主要中心領域をマスキングする役割を果たす。つまり、基板3が除去されると、基板2の主要中心領域は、付着中にコーティングされず、基板2の主要中心領域は透明性が維持される。この金属薄膜の母線は導電性が高く、基板2の外周全体に延びているので、これまで従来通り使用されていた大きい金属クリップまたはリボン・コネクタを必要とせず、電気接点（任意選択で、金属酸化物を局所的に除去する）によって電位を供給することができる。さらに、金属薄膜の母線は、クロ

ム／銀のコーティングで構成されているので、反射率の高い外周コーティングを形成し、これを用いて、エレクトロクロミック・セルの任意の密封材および／または電気的接続部を隠すことができる。（米国特許第5,060,112号W参照。その開示は、参考によって本明細書に組み込む。）

また、付着中に露出していた基板3の表面は、この時にはクロム／銀／タンゲステン酸化物のスタックでコーティングされ、エレクトロクロミック・セルの形成時に、これを内面として用いる。1段階の真空付着プロセス中に、このようなプロセスで必然的に生じる過剰噴霧のために、基板3の切断縁もクロム／銀のコーティングが施される。基板3の切断縁の周囲にあるこのクロム／銀のコーティングは、それ自体を使用して、エレクトロクロミック固体膜7に電位を印加する電気的接続部を確立すると好都合である。

印加電位は、当技術分野で周知の交流（AC）または直流（DC）電源など様々な電源から供給できるが AC電源を選択した場合は、電源と導電性電極コーティング4、4'との間にダイオードなどの制御素子を配置し、導電性電極コー

ティング4、4'間の電位差が、電源から印加される電位の極性の変化とともに変化しないようにする。適切なDC電源には、蓄電池、太陽熱電池、光電池または光電気化学電池などがある。

このような電源から発生した印加電位は、約0.001ボルトから約5.0ボルトの範囲内で、エレクトロクロミック要素1に導入する。しかし、エレクトロクロミック要素を曇らせて着色状態にする、つまり透過する光の量を変化させるには、約0.2ボルトから約2.0ボルトの印加電位が好ましい。酸化タンゲステンのようなエレクトロクロミック固体膜の場合、電位のマイナス極を、基板2、3のうちエレクトロクロミック固体膜7が付着している方で与える。

また、金属導体層または金属導体／反射体層が、電気化学的に活性の媒体（本発明により準備した電解質、またはたとえばByker IおよびVaraprasad Iが開示したようなエレクトロケミクロミック溶液など）と接触する場合、陰極電位（つまりマイナスの電位）を金属層に印加して、エレクトロクロミック装置（たとえばエレクトロクロミック・バックミラー）を着色することが好ましい。このようなエレクトロクロミック装置を脱色するには、ゼロ・ボルトの電位を金属導

体層に印加することが好ましい。

本発明の教示は、機能する表面がほぼ平面または平坦なエレクトロクロミック・ミラーへの使用に、非常に適している。たとえば、本発明のエレクトロクロミック要素で、自動車用の平坦なエレクトロクロミック・ミラーを製造することができる。

また、本発明の教示は、機能する表面が湾曲し、凸状曲線、複心曲線、多半径の曲線、非球面曲線、またはこのような曲線の組合せを有するエレクトロクロミック・ミラーへの使用に、非常に適している。（図13を参照。）自動車用の凸状エレクトロクロミック・ミラーは、本発明のエレクトロクロミック要素で製造することができ、従来から知られているように、曲線の半径は通常は約25"から約250"の範囲で、約35"から約120"の範囲が好ましい。

米国特許第4,449,786号(McCord)が述べたような自動車用多半径ミラーも、本発明により製造することができる。自動車用多半径ミラーは、通常、自動車の運

転席側の外側に使用して運転者の視野を拡大させ、運転者が安全に見ることができるようにし、後方視野での死角をなくす。一般に、このようなミラーには、主として運転者の後方視野機能として働く、比較的半径が大きく（つまりほぼ平面または平坦）運転者に近いまたは内側の領域と、主としてミラーの死角検出ゾーンとして働く、比較的半径が小さく（つまりより湾曲した）運転者から遠いまたは外側の領域とを有する。

凸状の外部ミラーのような球面ミラー、または図13の多半径ミラー44のような非球面ミラーの形成時には、基板2、3間でエレクトロクロミック要素1によって形成される積層アセンブリに使用する基板の曲率半径を合わせるとよい。さらに、非球面ミラーでは、たとえば第1基板2など、一方の基板の局部半径が、たとえば第2基板3など、他方の基板の対応する局部半径の上に位置し、それと一直線上の方向になるよう、積層アセンブリの2枚の基板2、3を合わせるとよい。（図13を参照。）

このように曲率半径を合わせるには、所望の多半径形状の寸法より大きい寸法を有する平坦な基板から、非球面ミラーの基板のために所望の形状を切断する。この最初の平坦な基板（「平坦なミニライト」）は、長方形、正方形または円形

の形状であるか、所望の多半径形状の一般的形状であるか、その他の都合のよい代替形状を有する。平坦なミニライトを切り出すガラスのライトは、ほぼ透明か薄い色付きのソーダ石灰ガラス板であることが望ましい。また、特定のミラー構造に応じて、および平坦なミニライトから得る所望の湾曲形状を前基板2に使用するか後基板3に使用するかに応じて、所望の湾曲形状を得るためにガラスのライトや平坦なミニライトに、ITOまたはフッ素を添加した酸化スズなどのほぼ透明な導電性電極コーティングを施すことができる。前述したように、フッ素を添加した酸化スズでコーティングしたガラスは、Libbey-Owens-Ford Co. が“TEC-Glass”という商標で市販している。

切断した後、大きすぎる平坦なミニライトを、従来のスランプ曲げまたはプレス曲げによって、所望の多半径形状に曲げる。また、個々のミニライトを曲げて複心曲線にするか、2枚の平坦なミニライトを、合わせた対として一緒に曲げて

もよい。合わせた対の曲げミニライトを製造するには、2枚の平坦なミニライトを積み重ね、縦列方向で曲げプレスに装填し、1段階の曲げプロセスで、一緒に曲げて所望の曲線（球面でも非球面でもよい）にする。

個々に曲げたミニライトを製造する場合は、ある1段階の曲げプロセスで製造した1枚の曲げたミニライトは、他のどの曲げたミニライトとも合うようにする。エレクトロクロミック・ミラーでは、1段階の曲げ操作で縦列に重ねて製造した対の曲げたミニライトを、合わせた所与の対として使用し、積層構造を組み立てると有利である。

特定のエレクトロクロミック・ミラーの所期の積層構造に使用するのに適した寸法および形状に合わせて、曲げたミニライトから所望の基板を切り取ることができる。上述したように製造した曲げたミニライトから切り取ったカレットが、所期の半径デザインにほとんど適合しない限り、大きすぎるミニライトを曲げることが推奨される。しかし、特に曲げ操作を注意深く監視すれば、最初に平坦なガラスのライトから所望の寸法の形状を切り取り、次に所望の寸法の形状を所望の多半径曲線に曲げることができる。

多半径の前後基板を、個々の曲げたミニライトから切り取って、第1基板の局部半径を第2基板の対応する局部半径と適切に位置合わせし易くすると有利である。

この点で、合わせた曲げミニライトの対を組み立てて、第1基板が第2基板に対して横方向に転位しているが、その間で局部半径同士の位置合わせは維持されている積層構造にすることができる。また、半径に非対称部分がある場合は、曲げたミニライトの一方の周長LCを、半径の小さい方（より湾曲している）部分と特定し、これに対して、これに対向する周長LFと同じ曲げミニライトの半径が大きい方（より平坦）と特定する。同様に、合わせた曲げミニライトの対で対の一方では、対応するLC'およびLF'周長が存在する。

適切なジグなどを使用して、対応する周長部を位置合わせしたエレクトロクロミック・ミラーの積層構造を組み立てる。たとえば、局部半径が互いに位置合わせされ、LC'およびLFに沿って所望の電気的接続が確立されるよう、LC'の数ミリメートル（たとえば3mm）内側にLCを位置合わせする。それには、

曲げたガラスの測定した部分（たとえば3mm）をLCおよびLF'に沿って切り取り、ジグを使用して、LCの切り取った縁を、LC'の内側の同じ測定距離（たとえば3mm）に位置合わせし、個々の基板を並置する。この位置合わせのため、積層構造の基板間の局部半径が一致する。

あるいは、局部半径同士の一一致が維持され、電気的接続が確立されるように、1枚の切断した基板を別の切断した基板の上にほぼ面一の関係で整列させて重ねるよう、大きすぎるミニライトから曲げミニライトを切断する（Lynam IVを参照。その開示は、参照によって本明細書に組み込む。）

必要事項ではないが、曲げ工具を適切に設計すると、ミニライトを十分大きくして、任意のミニライトから2枚以上の基板を切り取ることができる。これによつて、基板の切断プロセスが規模の利益の恩恵を受ける。たとえば、重文に大きい曲げミニライトから、基板を2枚切り取ることができる。この並んでマッチした対の基板を、基板2、3に使用して、同じエレクトロクロミック積層アセンブリを構築するか、任意のエレクトロクロミック積層アセンブリとして機能するよう使用することができる。

また、不純物を添加した酸化スズのように、特定のほぼ透明な導電性電極コーティングは、空気に対して不活性であり、したがつて酸素を排除するという注意を払わずに、普通の空気雰囲気中で曲げることができる。しかし、曲げプロセス

中に導電性電極コーティング4、4'にひび割れ、曇り、または光学的劣化が生じないよう、適切な注意を払うとよい。ITOなどの、他のほぼ透明な導電性電極コーティングは、米国特許第4,490,227号(Bitter)で述べられているような技術を落ち居て、平坦なシート素材から曲げてもよい。この特許の開示は、参照によって本明細書に組み込む。エレクトロクロミック・ミラーの積層構造を組み立てるのに適した球面および非球面形状の基板を生産する曲げ／焼き鉈しプロセスの場合のように、ITOの熱処理後、または熱処理中、あるいは銀の導電性フリット#7713(Du Pont)などのセラミック・フリットの母線材料の焼成時には、形成ガスで確立されるような、水素が豊富な雰囲気などの、Bitterが述べたような還元雰囲気を確立することが望ましい。

ガラス・ライトおよびミニライトは、最初に導電性電極をコーティングせずに、球面および／または非球面形状の基板に製造することもできる。このような場合、球面および／または非球面の曲げミニライトまたは成形した基板を製造した後、ITOなどの導電性電極コーティングを、基板2の凸状表面および基板3の凸状表面に付着させる。

本明細書で述べるように、運転者が主として後方視野機能のために使用する、湾曲がより小さくより平坦な内側の領域65（つまり運転者に近い方）から、運転者が主として死角検出ゾーンとして使用する、湾曲がより大きい外側の領域55（つまり外部の運転席側の多半径ミラーの外側および運転者から遠い方の部分）を分離するため、多半径ミラーに境界画定手段22を用いることができる。（図13を参照。）

境界画定手段22は、多半径ミラーの外側領域を内側領域から分割する、黒または暗い色の連続線または間隔の詰まった小点、ダッシュまたは点（シルクスクリーンまたはその他の方法で塗布）でよい。この黒または暗い色の分割線（または前述した同等物）は、自動車の運転者が、ミラーの最も外側のより湾曲した領域の像を、最も内側のより平坦な領域の像との違いを識別するのに役立つ。この分割線の太さは、約0.1mmから約3mmの範囲がよく、約0.5mmから約2mmが好ましい。

境界画定手段22は、エポキシのようなポリマーなどの有機材料、セラミック・フリットなどの無機材料、または有機材料と無機材料との組合せで構成する。このような境界画定手段22は、たとえばガラスのスペーサ・ビーズと結合したエポキシ、あるいはプラスチック・テープまたはプラスチック・テープからの打ち抜きを含むよう構成することができる。境界画定手段は、装置を組み立てる前に、シルクスクリーンまたはその他の適切な技術によって、両方または一方の基板2、3の導電性電極コーティング4、4'上に配置する。また、境界画定手段22は、基板2、3の表面のどこにでも、あるいは全面、つまり基板2、3の内向きの表面または基板2、3の対向する内向きでない表面に付与する。境界画定手段に使用する材料に添加物を含めて、黒または暗い青や暗いブラウンのような

暗い色などで色を強化し、安定性を高めたり（たとえば本明細書で述べるような紫外線安定剤）、接着力を高めたり（たとえばシラン、チタンまたはジルコン系の結合剤）することができる。あるいは、基板2および／または3の表面にエッティングし（サンドブラストグ、レーザ・エッティングまたは化学的エッティングなど）、エッティングした表面を光学的に汚染して暗い色の分割線を発生させることによって、分割線を確立する。

境界画定手段としてセラミック・フリットを使用したり、銀の導電性フリット（たとえば#7713(Du Pont)）を基板2および／または3の内面の縁の外周および内側に塗布したりする場合は、曲げる前に、シルクスクリーンまたはその他の手段で、基板2、3の一方または両方にこの材料を塗布すると都合がよい。この方法では、曲げ作業が、曲げることと、基板にセラミック・フリットを焼成／硬化させることの2つの目的で作用する。また、境界分割手段や母線として機能する材料として、エポキシまたはその他の有機系材料を使用する場合は、密封手段、境界画定手段および／または母線として機能する材料を1つの同じ作業段階で焼成／硬化できるように、密封手段として使用する材料の最終硬化の前に、シルクスクリーンまたはその他の方法で、基板の一方または両方に材料を付着させると都合がよい。分割線は、基板2、3間に形成される空洞内に設けることもできる。

「ミラーに写る物体は、見かけより近くにあります」という従来の警告文など、運転者に対する警告文23を、本発明によるエレクトロクロミック多半径外部ミラーの、最も外側でより湾曲した部分55に含めることができる。（図13を参考

照。）あるいは、運転者に対する警告文は、最も内側の湾曲が少ない領域65に含める。これまで、このような警告は、サンドブラストグまたは0'Farrelの述べたような方法で設けられてきた。あるいは、ミラー・アセンブリの基板2、3の一方の表面に、シルクスクリーンで警告文を入れるか、レーザ・エッティングなどのその他の適切な技術で、基板3の表面をコーティングしたミラーの反射要素に、警告文を入れてもよい。

オンデマンド・ディスプレイ14をミラーの反射要素の背後に配置し(図9および10を参照)、ユーザの入力によって起動するか、補助視覚装置(たとえばカメラ、センサ、近接検出器、死角検出器、赤外線およびマイクロ波検出器)、温度センサ、燃料センサ、故障検出器、コンパス・センサ、全地球測位衛星検出器、ハザード検出器などのセンサからの入力によって起動することができる。また、自動車の機能(方向指示灯、ブレーキレバー、ブレーキペダル、ハイビーム選択、ギアチェンジ、メモリ機能の選択など)によって、オンデマンド・ディスプレイを起動することもできる。オンデマンド・ディスプレイは、コンパス、時計、メッセージ・センタ、スピードメータ、単位距離当たりのエンジン回転数などの機能によって起動することもできる。自動車のバックミラーと連動して使用するという点で、オンデマンド・ディスプレイは、非作動時または非起動時には、運転者や同乗者から少なくともほとんど見えない、あるいは分からぬ状態であることが望ましい。同様に、オンデマンド・ディスプレイを使用することが望ましい他の用途でも、非起動時に、少なくともほとんど見えない、あるいは分からぬ状態であるとよい。

オンデマンド・ディスプレイ14は、真空蛍光ディスプレイ、発光ダイオード、放電ディスプレイ、プラズマ・ディスプレイ、ブラウン管、エレクトロルミネンセンス・ディスプレイなど、放出形電子ディスプレイであるとよい。

従来、エレクトロクロミック・ミラーの反射要素は、第2基板の最も遠い(内向きでない)表面に、化学的銀の裏打ち用ミラー液状コーティングを用いた反射要素をコーティングして構成する。この最も遠い表面は、通常は銀の層8でコーティングされ、次に銅の薄膜層19で保護され、これに保護材20で上塗りされ、それは通常、鉛系塗料などの塗料である。この構造では、ミラーを通る光の透過

性は、ほぼ不透明、つまり約0.01%よりはるかに低い。ディスプレイ、カメラ、センサなどをこのような従来のミラーの背後に配置するには、光が通過する「窓」13を、下記のように作成しなければならない。

図8、9および10を参照すると、オンデマンド・ディスプレイ機能は、金属

の薄膜16（たとえば約750Å未満の厚さを有することが好ましいクロム、チタン、ステンレス鋼などの中反射材など）のような反射材の層を、窓13が存在する基板の部分で、基板3の最も遠い（内向きでない）表面にコーティングすることにより、既に（通常は、サンドブラスト、機械的腐蝕（たとえば旋回するゴムを使用する）、レーザ・エッティング、化学エッティングなどで）形成されている窓13を通じて導入されていることが分かる。（図10を参照。）クロム、チタン、ステンレス鋼などの中反射材を使用するのが好ましい。というのは、このような中反射材は耐久性があり、引っ掻き傷が付かず、環境劣化にも耐え、塗料、ラッカー、またはその他の酸化物コーティングなどの追加の上塗り層を必要としないからである。それでも、言うまでもなく、このような上塗り層を使用してもよい。また、銀またはアルミニウムのような高反射材を、適宜使用することができる。窓13は、この時点では、光の透過性において、部分的にのみ不透明であり、ひかりをほぼ反射する。

この部分的に透過し、ほぼ反射する窓は、窓に、最大約750Åの厚さでクロム金属を（真空付着法を用いて）蒸着またはスパッタリングさせることにより生成する。これにより、約1%から約10%の範囲の光の透過率が得られ、約40%から約65%の範囲の光の反射率も得られる。しかし、この方法は、（たとえば、最初に、基板3の最後部の銀で裏打ちした被覆表面に窓を生成し、次にそれにクロムの薄膜を真空付着させるため）製造費が高くなる。また、銀の反射要素による高い反射率と、部分的に透過する反射率の低い方の窓の低い反射率との反射率の差が、見る人に感知されるか、顕著になる。

代替方法には、部分的に透過し（つまり、光の透過率が少なくとも約1%から約20%の範囲）、ほぼ反射する（つまり、光の反射率が少なくとも約40%から約70%以上の範囲の）金属箔、またはアルミニウムやクロムをコーティングしたアクリル板やポリエスチルの“MYLAR”膜（Du Pontが市販）のような、金属化

したポリマー・シートまたは膜などの、反射材をコーティングしたポリマー・シートまたは膜15を使用する方法などがある。このような箔、またはシートや膜15、金属の薄膜16をコーティングした反射板を、光学的接着剤18、好まし

くは下記のような屈折率が合った接着剤を使用して、基板3の反射材の層にある窓13に接触または接着してもよい。

同様に、部分的に光を透過し（好ましくは約1%から約20%）、なおかつ光をほぼ反射する（好ましくは少なくとも40%から約70%以上）金属の薄膜16をコーティングした、適切なサイズのガラス製（又はポリマー製）カバー・シート15を、本明細書で述べるような光学的接着剤18を使用して、基板3の反射材の層にある窓13に接触または接着してもよい。（図9を参照。）ガラス製カバー・シート15は、所望の形状で、少なくとも、基板の銀メッキした最後部表面に生成された窓13（たとえばO'FarrellおよびLarsonの述べたコンパス・ディスプレイのようなコンパス・ディスプレイを収容するのに適している）全体を覆うのに十分な大きさであるとよい。

ガラス・ライトに、所望のように部分的に光を透過し、ほぼ光を反射する厚さまで、アルミニウムまたは銀の薄膜コーティングのような高反射材をコーティングすると都合がよい。あるいは、クロム、ステンレス鋼、チタンなどの薄膜コーティングのような中反射材を使用して、ガラス・ライトをコーティングしてもよい。

二酸化シリコン、二酸化チタン、酸化亜鉛などの無機酸化物コーティングも、薄膜金属反射材コーティングに上塗りして、弾性や環境劣化に対する抵抗力を与え、引っ掻き傷に対する抵抗力や光学的性能を高めることができる。同様に、フッ化マグネシウムの薄膜、または前述したような誘電体の薄膜の組合せを使用して、薄膜金属反射材コーティングを上塗りしてもよい。アクリル系またはウレタン系ラッカーなどのラッカーの透明な被膜も、薄膜金属反射材コーティングの上塗りに使用できる選択肢である。

部分的に透過し、ほぼ反射するガラス・ライトが形成されたら、これをさらに分割して、基板3の最後部（内向きでない）表面の反射材にある窓を覆う、よりサイズの小さい複数のカバー・シートにすることができる。さらに具体的に述べ

ると、ディスプレイ用の窓の寸法より約1mmから約6mm大きい寸法の正方形、円形または長方形に切断する。次に、正方形または長方形のガラス製カバー・

シートを、基板3の最後部（内向きでない）表面に接触または接着させ、既に生成したディスプレイ用の窓を覆う。

ガラスの屈折率（つまり約1.52）と適合する屈折率を有する光学的接着剤18を使用して、ガラス製カバー・シート15を基板3の最後部（内向きではない）表面に接着する。このような光学的接着剤は、光学的品質および光学的屈折率の適合を最大限にし、界面の反射を最小限にして、可塑化したポリビニルブチラール、様々なシリコーン、“NORLAND NOA 65”および“NORLAND NOA 68”などのポリウレタン、“DYMAX LIGHT-WELD 478”などのアクリル樹脂を含む。ミラー構造が、ガラス製カバー・シート15／半透明な反射材金属コーティング16／光学的接着剤18／基板3の最後部（内向きでない）表面を組み立てたスタックで構成されるよう、ガラス製カバー・シート15は、半透明な金属反射材コーティング16を、基板3の最後部（内向きでない）表面に最も近い位置にして配置する。この構造では、光学的接着剤を、接着剤として、さらにガラス製カバー・シート15の半透明な金属反射材コーティング16の保護材として使用する。半透明な反射材コーティングを施したガラス製カバー・シート15／16を、このように使用すると、経済的かつ自動的に組み立てることができる。また、カバー・シートは、ダイクロイック・ミラーでコーティングしたガラスで製造するか、下記のように、ポリマー反射材(“RPM”)から製造することができる。

基板3の内向きでない表面の窓13部分に、図10で示すように金属薄膜で局所的な反射材コーティングを施すか、図9で示すようにカバー・シート、箔、膜などを局所的に使用する代わりに、基板3の内向きの表面の窓13の位置に、同様の局所的な反射材手段を使用することができる。

ガラス製カバー・シート15（これ自体が、エレクトロクロミック・ミラー・アセンブリの基板3の背後に配置されている）の最後部（内向きでない）表面の背後に、放出形ディスプレイ14も配置してよい。なお、多重像や二重像を最小限に抑えるよう、カバー・シート15には薄いガラスを使用することが望ましい。カバー・シートの厚さは、約0.063”を超える必要はなく、適切な厚さは約

0.063"、約0.043"、約0.028"、約0.016"および約0.008"である。しかし、適宜、カバー・シート15の厚さは約0.063"を超えてよい。

再び図5を参照すると、反射材の層が基板3の内面にコーティングされている場所では、基板3を薄くすることなく、光学的性能の改善が認められる。このような構造では、比較的厚いガラス（約0.063"を上回る厚さ）を基板3に、薄いガラス（約0.063"以下の厚さ）を基板2に使用しながら、基板3の剛性が比較的高いために、良好な機械的特性を維持することができる。反射材の層（基板3の内面にコーティングされている）と基板2の最前部（内向きでない）表面との間が比較的近接しているので、光学的性能の改善も認められる。

本発明のこの態様の例証は、基板3を厚さ約3mmの"TEC 10"ガラス（面積抵抗がスクエア当たり約10オーム）で製造し、基板2を厚さ約0.043"のソーダ石灰ガラス（ほぼ透明な導電性電極コーティング4として、スクエア当たり約12オームの面積抵抗を有するHW-ITOでコーティングされる）で製造する場合に見られる。この構造では、"TEC 10"ガラスから製造した基板4の、フッ素を添加した酸化スズの表面を内向きに配置し（さらに、金属反射材／導電性電極コーティング4'で上塗りし）、基板2のHW-ITOをコーティングした表面も、コーティングした基板2、3が互いに面するように、内向きに配置する。

シリコンまたは同様の元素半導体材料も、基板3の最後部（内向きでない）表面または内向きの表面のいずれかにコーティングする反射要素8として使用することができる。自動車用の元素半導体ミラーの製造法が、1991年5月15日に出願された共同譲渡の同時係属米国特許出願第07/700,760号（「第'760号出願」）で教示され、説明されている。この開示は、参照によって本明細書に組み込む。元素半導体反射材からの高い反射率が、少なくとも約60%から約70%以上の範囲にあることが望ましい場合は、シリコンの薄膜層と、これが塗布されている基板の表面との間にある二酸化シリコンの薄膜層の下塗りを用いて、反射性能を向上させる（たとえば、第'760号出願および米国特許第4,377,613号（Gordon）および第4,419,386号（Gordon）を参照。それぞれの開示は、参照によって本明細書に組み込む）。

また、シリコンの層や二酸化シリコンの下塗りを、真空付着、噴霧付着、CVD、熱分解などの技術を用いて付着させることができる。たとえば、フロート・ガラス・ラインへのインライン付着、好ましくは（ガラス製造業で周知のような）フロート・ガラス・ラインへの浴内インライン付着を用いて、シリコン層およびシリコン／二酸化シリコンの薄膜のスタックをフロート・ガラスに付着させ、反射率が高く、部分的に透過する基板3用反射板を提供する。これらの元素半導体コーティングのさらなる利点は、これが曲げ可能であることである。

たとえば、反射要素でコーティングされたガラスは、ガラス基板の上に約6,950Åの光学的厚さで元素シリコンの第1層を付着させ、次いで約1,050Åの光学的厚さで二酸化シリコンの第2層を付着させ、次に約1,600Åの光学的厚さで元素シリコンの第3層を付着させる。このような構造は、加熱および曲げの前は約69%の視感反射率を有し、加熱および曲げの後は約74%の視感反射率を有する。不純物を添加した酸化スズ（たとえばフッ素を添加した酸化スズ）などのようなほぼ透明な導電性電極コーティングを、元素シリコンの第3層にコーティングして、エレクトロクロミック・ミラーおよびエレクトロクロミック装置に使用するのに適した、反射率が高く導電性のガラス基板を製造することができ、コーティングした基板は、光学的特性や電気的特性に許容できない劣化をもたらすことなく、曲げることができる。ガラス／シリコン／二酸化シリコン／シリコンのスタック（追加の下塗りまたは上塗りのスタック層の有無を問わない）など、多層スタックを用いて構築した反射材被覆基板を、フロート・ガラス・ライン上で製造したガラスに、浴内インライン法で付着させることができ。

曲げ可能な反射材をコーティングした基板、および第'760号出願で教示し述べたのと同じ製造技術、およびフッ素を添加した酸化スズなどのほぼ透明な導電性電極コーティングの追加的上塗りの有無を問わず、前述したようなガラス／シリコン／二酸化シリコン／シリコンのスタックなどの多層スタックを使用することも有利である。金属薄膜の付着には、通常、最初に非反射材でコーティングした基板を曲げ、次に曲げた基板に反射材の層をコーティングする複数の段階を必要とするので、曲げ可能なコーティングは、製造要件を最小限に抑えるという点で

有利である。

前述したように、反射要素8が積層アセンブリ内に配置されているエレクトロクロミック・ミラーを構築すると有利である。それには、銀のコーティング（および接着促進剤層11）を外部の環境から保護するように、基板3の内面を、銀などの反射材8の層でコーティングする。たとえば、反射材の層8を、その後のエレクトロクロミック固体膜7を基板3に付着させるのと同じ1つの段階で、基板3の内面に真空付着させる。この構造およびこれを生産するプロセスは、製造面から経済的であるばかりでなく、高い光学的性能が得られる。というのは、ミラーの表面全体にわたる反射率の均一性が高まるからである。薄膜スタック（エレクトロクロミック固体膜7（たとえば酸化タンゲステン）、反射材の層8（たとえば銀またはアルミニウム）、および反射材の層8と基板3との間の下塗り層を構成する）は、少なくとも約70%から約80%以上の光反射率、約1%から約20%の範囲の光透過率を有するとよい。光の透過率は約3%から約20%の範囲が好ましく、約4%から約8%の範囲がより望ましく、光の反射率は約80%以上であることが望ましい。

基板3の内向きの表面は、少なくとも部分的に導電性の透明な導体金属酸化物層（不純物を添加した酸化スズか添加していない酸化スズの層、あるいは不純物を添加した酸化インジウムまたは添加していない酸化インジウムの層などから成る）で上塗りを施した、部分的に透過する（好ましくは約1%から約20%の範囲）／ほぼ反射する（約70%の反射率が好ましく、約80%を超えることがより好ましい）金属層（銀またはアルミニウムのコーティングが好ましい）から成る、部分的に透過する／ほぼ反射する多層導体でコーティングすることができる。任意選択で、下塗り用の金属酸化物（または窒化チタンのような金属窒化物などの、少なくとも部分的に透過する別の金属化合物層）を、多層導体から成るスタックに含めてもよい。この多層導体は、反射要素8の機能を果たし、オンデマンド・ディスプレイを組み込んだエレクトロクロミック・ミラーの製造中に、エレクトロクロミック固体膜7を上塗りすることができる。あるいは、前述した多層導体を基板3の内向きの表面上に使用し、エレクトロクロミック固体膜7を基

板2の内向きの表面にコーティングしてもよい。

自動車用バックミラーの反射率の推奨測定手順であるSA3 J964aを用いて測定し

て、エレクトロクロミック・ミラーの脱色した（通電していない）状態の反射率が少なくとも55%（好ましくは少なくとも65%）になり得るように、オンデマンド・ディスプレイを組み込んだエレクトロクロミック・ミラーに使用する反射要素には、少なくとも70%（好ましくは少なくとも80%）の光反射率があることが望ましい。同様に、エレクトロクロミック・ミラーの反射要素の背後に配置された放出形ディスプレイが、日中でも通電時には適切に見え、非通電かつ非放出時には、ディスプレイ（およびその他のコンポーネント、回路類、裏打ち部材、ケーシング構造、配線など）が運転者および同乗者からほぼ識別できず、見えなくなるように、反射要素の透過率は約1%から約20%の範囲であることが好ましいが、約30%をそれほど超えない（Illuminant A 明所視検出器を使用して、ほぼ垂直の入射角で測定）ことが望ましい。

図9および10を参照すると、真空蛍光ディスプレイ、発光ダイオード、放電ディスプレイ、プラズマ・ディスプレイ、ブラウン管、エレクトロルミネンス・ディスプレイなどの放出形電子ディスプレイ14は、エポキシのような接着剤17、18を使用して、基板3の裏側に接触または接着することもできる。一般に、このような放出形ディスプレイは、発光するよう通電した時にしか見えない。

二重異質接合Al/GaAs/GaAs材料テクノロジーを使用したソリッドステート発光ディスプレイLEDランプ（カリフォルニア州Palo AltoのHewlett Packard Corporationが“T-1 3/4 (5mm) HLMP-4100-4101”という名称で市販）のような、二重異質接合AlGaAs超強力赤色LEDランプなど、この接続には様々な放出形ディスプレイ14を使用することができる。

あるいは、12V電池で駆動する高輝度カラー真空蛍光ディスプレイのような、真空蛍光ディスプレイを使用すると有利である（イリノイ州SchaumburgのFutura Corporation of AmericaがS-2425G、S-24-24G、S-2396GおよびS2397Gの

名称で市販)。約12V以下で効率的に作動するディスプレイ14を使用するのも有利である。というのは、この電圧が自動車では特に影響を受けやすいからである。また、自動車のヘッドアップ・ディスプレイ用途に適した超高輝度真空蛍光ディスプレイを、Type 3-LT-10GX (Futaba Corporationが市販) のような適切な回路類と一緒に使用してもよい。適切な真空蛍光ディスプレイは、Part No.

FIP2QM8S という名称などでカリフォルニア州Mountain ViewのNEC Electronics Incorporatedも市販している。

特に反射要素が少なくとも部分的に光を透過する場合に、ディスプレイを取り付けていない基板3の最後部（内向きでない）表面の部分に、黒、ブラウンまたは青色またはその他の適切な色の吸収性コーティング、テープ、塗料、ラッカーのような光吸收手段を使用することも望ましい。ディスプレイを配置した場所以外で、好ましくは背面のほぼ全体に、保護材料20に接着することなどによって、基板3の表面に、ほぼ不透明で好ましくは暗い色のテープまたはプラスチック膜などを使用することが望ましい。これにより、ディスプレイから出る迷光によって生じる、第2の像または美的に魅力的でないミラー・ケーシングの照明が低下する。

テープまたは膜の裏打ちに開口部または切欠きを配置すると、ディスプレイを取り付けたい箇所まで組立装置を誘導することにより、このようなミラーの組立てが促進される。テープまたは膜の裏打ちは、散乱防止手段としても働くので、たとえば事故による衝突などでミラーが破損した場合に生じるガラスの破片を保持することによって、安全性を高め、傷害を防止する。

適切に着色した塗料、インク、プラスチック膜などを、ディスプレイの色を変更するか、その色に影響を与えるようディスプレイ14を配置した場所で、基板3の表面に塗布することができる。また、屈折率が適合する接着剤17、18のような接着剤18を使用して、ディスプレイ14を基板の表面に接着する。接着剤は、ディスプレイの色やコントラストの強化に影響を与えるよう、染色することができる（たとえばLarsonを参照。その開示は、参照によって本明細書に組み込む）。

一般に、そして特に得れ要素が脱色した無色の状態の場合に、たとえばコンパス表示、時計表示、ハザード警告表示などのディスプレイの像は、ディスプレイをエレクトロクロミック・ミラーの背後に配置し、それを通して放出させ、エレクトロクロミック要素を完全に透過した脱色状態にして測定して、少なくとも焼く30フートランベルトから約80フートランベルトの範囲であることが望ましい（少なくとも約40フートランベルトから約60フートランベルトの範囲が好ましい）。この輝度レベルでは、周囲の光レベルが明るくても、このようなディスプレイを容易に読み取ることができる。また、Larsonが教示し記載した電子回路を使用して、ディスプレイを適切に疊らせ、夜間走行状態に合わせたり、エレクトロクロミック要素の疊りを補償したりすることができる。一般に、夜間のディスプレイの輝度は約15～40%で、約20～35%が好ましく、これは日中の値である。

日中の光の状態では、エレクトロクロミック・ミラー（車内、車外または両方）を取り付けた自動車の運転者は、脱色した「日中」状態時の比較的高い反射率（少なくとも約55%で、通常は少なくとも約65%が好ましい）から恩恵を受ける。エレクトロクロミック・ミラーの背後に配置されたディスプレイは、ディスプレイ（デジタル、英数字、アナログまたはその組合せ）がミラーを通して放出し、読めるように、十分高い輝度を有するとよい。晴れた雲のない日の真昼のように、自動車のキャビン（または、エレクトロクロミック車外バックミラーを使用する場合、またはエレクトロクロミック車内バックミラーを上下逆にしてコンバーチブルに取り付ける場合は車外）の周囲状態が明るくても、ディスプレイ14は読み取り可能であること。金属薄膜コーティングの形で十分な厚さを有する高反射材を使用して、光がエレクトロクロミック要素1を透過でき、（Illuminant A 明所視検出器を使用して、ほぼ垂直の入射角で測定した）透過率が約1%から約15%であるが約30%を超えないことが望ましい場合、本発明のミラーは、高い反射状態のための、少なくとも約55%の光反射率を達成することができる。さらに具体的に述べると、高反射材として銀を使用すると、本発明のミラーは、高反射状態のための少なくとも約65%の光反射率を達成し、光透過

率は約1%から約20%の範囲となる（前述のように測定）。金属薄膜コーティングは、約200Åから約1,500Åの範囲の厚さでよく、約200Åから約750Åの範囲が好ましい。

また、特にスペクトル選択性が高い発光ダイオードなどと組み合わせて使用する場合は、ディスプレイ14と基板3の最後部（内向きではない）表面との間に、反射材としてRPMを使用することが望ましい。RPMはスペクトル選択性があり、ほぼ反射して（約50%を超える）非常に透明なポリマー反射材である

(T. Alfrey, Jr. その他の「真珠光沢のある多層プラスチック膜の物理的光学素子」, Eng'g & Sci., 9(6), 400-04(1969)、W. Schrenk その他の「同時押出光学干渉エラストマー・フィルム」, ANTEC '88, 1703-07(1988)、および米国特許第3,711,176号(Alfrey, Jr.)、第3,557,265号(Chisolm)および第3,565,985号(Schrenk)を参照)。RPMは、RPM HU75218.03Lという名称などでミシガン州MidlandのDow Chemical Co. が市販し、これは異なる屈折率および透明度のCAP層を有する多層ポリマー（たとえば1305層）でできた厚さ0.125"のシートである。このRPMは、約58%の光反射率とおおむね中性の光透過率を呈する。RPM HU75218.08L という名称の別のRPMも、厚さが0.125"のシートで、多層ポリマー（たとえば1305層）でき、光反射率が約58%である。しかし、このRPMは透明／赤いCAP層を有するので、その結果、明瞭に赤い色合いの透過となる。そのため、一般にハザード警告装置に使用されるような赤色発光ダイオードを、その構造内に使用する本発明のミラーと組み合わせて使用するのに、特に適している。

ミラー内の窓13の背後に、発光ダイオードのアレイを配置し、適切なサイズのRPMを、放出形ディスプレイ14と基板3の最後部（内向きでない）表面との間に配置してもよい。エミッタから出る光の帯域は通過させるが、光のその帯域以外の他の波長をほぼ減衰する選択透過性を有するRPMを選択することにより、光学的効率が強化される。実際、RPM自体が、適切な反射要素で、その背後にディスプレイ・エミッタを配置することができる。RPMは引っ掻き傷に対して脆弱で、環境へ露出すると劣化し易いが、基板2、3がこのような損傷から

適切に保護する。基板3の反射要素内に生成された窓よりRPMの部片が大きく、これを覆うRPM（しかし基板3の全表面積よりは小さい）を使用すると、その経済的利点のために、反射要素として従来のダイクロイック・ミラー（薄膜誘電スタック・ダイクロイック・ミラー（カリフォルニア州Santa RosaのOptical Coatings Labsが市販）など）を使用するのと比較して、特に魅力的である。

RPM／放出形ディスプレイを使用するのが望ましい場合は、ほぼ透過する金属反射材コーティングの有無を問わず、基板をRPMの前に配置してよい。RPMのシートは、放出された光を通過させるガラス基板の背後に配置されるが、R

PMのシートを通過する光を放出する発光要素を備えるミラーを構築するのに、適切な光学的接着剤を使用してよく、これは前述したように、屈折率の適合する接着剤であることが好ましい。このようなミラーは、発光要素（たとえば前述したような赤色LED）に通電しない時には、反射性に見えるが、発光要素に通電するか、ストロボまたはフラッシュ時には、警告法事を効率的に表示する。また、ポリマー材のRPMは成形、スランプ、曲げおよび同様のポリマー形成法で比較的容易に形成されるので、複心曲線または凸状曲線への適合が容易である。

自動車用車外バックミラーについての本発明の態様では、1993年2月1日に出がされ、共同譲渡された同時係属米国特許出願第08/011,947号（「第'947号出願」）が教示し、述べたように、これを、信号灯、安全灯、投光照明、遠隔作動器、およびその組合せと共に使用すると有利であり、その開示は、参照により本明細書に組み込む。

本発明のエレクトロクロミック・ミラーは、観察者から見て最外部または最前部の基板の前（内向きでない）表面にある反射防止コーティングなどの反射防止手段（たとえばLynam Vを参照）、導電性コーティングなど、特にITO、酸化スズなどのようにほぼ透明な導電性コーティングなどの静電気防止手段、適切に選択した光路長を有する薄膜のように、内部反射および界面反射を抑える屈折率適合手段、および／またはコントラスト強調の増大に役立つ、灰色のガラス“GRAYLIFE”（Pittsburgh Plate Glass Industriesが市販）や灰色のガラス“SUNGLAS”（ミシガン州DetroitのFord Glass Co.が市販）など、中位の濃度に色を付け

たガラスなどの光吸收ガラスも含むことができる。さらに、Lynam I が教示し、述べたようなエレクトロクロミック装置に使用するような、灰色の色味を有するポリマー中間層を、本明細書で述べるエレクトロクロミック・ミラーに組み込むことができる。

本発明のミラー、特に自動車の車外で使用することを意図したバックミラーも、米国特許第5,151,824号(O'Farrell)および1992年11月4日に出願した米国特許出願第07/971,676号（「第'676号出願」）が教示し、述べたように、これと共に使用する補助加熱手段の恩恵を受ける。これらの開示は、それぞれ参照によって本明細書に組み込む。このような加熱手段の内で好ましいのは、イリノイ州

ChicagoのITW Chromomatic が市販している、正の温度係数("PTC")を有するヒーター・パッドである。このヒーター・パッドは、カーボン・ブラック、倉ファイト、金属および金属酸化物が分散した混合物または結晶質有機ポリマーなどの導電性ポリマーを使用する（たとえば米国特許第4,882,466号(Friel)を参照）。このヒーター・パッドは正の温度係数を呈する。つまり周囲の温度が上昇するにつれ、抵抗が増加する。したがって、自動調整加熱要素としてヒーター・パッドを使用してもよい。

ヒーター・パッドの代替品として、抵抗層または加熱膜などのヒーター手段を、（真空付着、厚膜印刷、スクリーン印刷、配給、密着印刷、流し塗りなどにより）基板3の外向きの表面（つまりエレクトロクロミック・ミラー・アセンブリの最後部表面）に付着させてもよい。適切なヒーター手段には、PTC材料、金属薄膜層（クロム、モリブデン、インコネルやハステロイなどのニッケル合金、ステンレス鋼、チタンなど）および透明な導体薄膜（酸化スズ（不純物を添加、または無添加）および酸化インジウム・スズなど）がある。このようなヒーター手段は、第'676号出願で開示されている。

上述のヒーター手段は、低温での作動時にエレクトロクロミック・バックミラーの迅速な着色および脱色を確保するばかりでなく、基板2の外向きの表面（つまり雨、雪、露などの屋外の要素と接触するバックミラーの最外部表面）に溜ま

る霜や露を除去する機能も果たす。たとえば、自動車用の凸状または多半径エレクトロクロミック車外ミラーは、透明な導体を添加した酸化スズの薄膜コーティングを基板の凹状表面に配置するよう、フッ素を添加した酸化スズをコーティングしたガラス基板 ("TEC 20"、"TEC 12"または"TEC 10"のような"TEC-Glass"製品など) を曲げることによって、基板3を形成して製造することができる。対向する基板3の凸状表面は、金属反射材層(銀などで、任意選択によりクロム接着促進剤層で下塗りする)でコーティングされ、反射材が、酸化タンゲステンなどのエレクトロクロミック層と接触する。次に、この反射材をコーティングした凸状表面／透明導体をコーティングした凹状表面の基板3を、凹状(内向きの)表面に透明導体(フッ素を添加した酸化スズなど)をコーティングし、同様に曲げた基板2に合わせ、合わせた基板間に電解質を入れて、エレクトロクロミック車

外バックミラーを形成する。次に、母線(たとえば導電性フリット、はんだなど)を、基板3の最外部凹状表面上にある透明な導体薄膜ヒーターの対向する側に形成する。基板3の最外部凹状表面の透明な導体薄膜ヒーターは、自動車の12ボルトの電池／点火電源と接触すると、エレクトロクロミック媒体を加熱し、基板の前部にある最外部凹状表面を除霜する。

ディスプレイを反射要素の背後に取り付ける場合は、補助加熱手段にあけた適切なサイズおよび形状の開口部を用いてディスプレイを収容するが、除氷または除霧のために、ミラーに非加熱部分を残すとよい。同様に、第'676号出願に記載されたようなアルミニウムまたは銅箔などの熱分散パッドを使用する場合は、これにも適切なサイズ及び開口部を設け、このようなディスプレイを収容する。PTCヒーター・パッドに開口部を含める場合は、通常はFrielが記載したようなシルクスクリーン法で塗布した、導電性ポリマーと接触する抵抗電極のパターンを設計して、パッド内に開口部を納める。また、このようなパターンは、パッド内の開口部の温度を補正するのも有用である。あるいは、抵抗電極と導電性ポリマーとの組合せを、たとえば基板3の最後部(内向きでない)表面に直接付与するか、これに接触したり接着される熱分散パッドに付与する。

ミラーをモジュールの形で設けても有利であり、このモジュールはミラー 자체

およびその電気接続手段（たとえば電気リード線）、ヒーター・パッド（任意選択で熱分散パッドを含む）および関連の電気接続手段、ベゼル・フレーム、保持部材（たとえば一体プレート）および電気接続手段（たとえばO'Farrell を参照）、アクチュエータ（たとえば川越市のマツヤマが市販している Model No. H16-49-8001（右手ミラー）および Model No. H16-49-8051（左手ミラー））または遊星歯車アクチュエータ（たとえば米国特許第4, 281, 899号(Oskamo) および第' 947号出願を参照。それぞれの開示は、参照により本明細書に組み込む）、または4イヤ調整リングと25度の行程と付加メモリ制御装置を含んでオランダの Montfort の Industrie Koot B. V. (IKU) から入手できる Small Electrical Actuator #966/001 のようなメモリ制御回路を含むメモリ・アクチュエータ、および第' 947号出願が教示し、記載したようなミラー・アセンブリのケーシングまたはハウジング内にモジュールと取り付けるプラケットから成る。エレクトロクロミック・ミラー

一は、これらの品目を使用して組み立て、エレクトロクロミック要素を含むミラー・ケーシングまたはハウジングとともに使用するのに適したモジュールを提供する。エレクトロクロミック要素は、反射要素、およびヒーター手段、ベゼル手段、電気または手動で操作する作動手段、取付け手段および電気接続手段などの関連コンポーネントを組み込む。これらのコンポーネントは、シリコーン、エポキシ樹脂、エポキシ化合物、ウレタンなどの密封剤を使用して外部の環境からほぼ密封されるモジュールに、事前に組み込むことができる。これらのコンポーネントは、モジュール式窓の封入に関して適切な成形プロセスをそれぞれ記載した米国特許第4, 139, 234号(Morgan) および第4, 561, 625号(Weaver) に記載されたプロセスのような一体成形プロセスで、形成、組み立てることもできる。自動車の運転席側および助手席側に取り付けた車外ミラー・ハウジング内に取り付けた場合に、反射板の視野を調整し、選択することができるアクチュエータを含む付加価値エレクトロクロミック・ミラー・モジュールを仮組立てして、自動車の車外ミラー・ハウジングの製造業者に供給し、容易かつ経済的な製造の便宜を図ることができる。

本発明の多くの態様、特にRPMおよび放出形ディスプレイ、ガラス製カバー

・シート、箔など、および局所的に塗布されてほぼ反射し、部分的に透過する金属薄膜コーティングの使用に関する態様は、言うまでもなく、従来のプリズム・ミラーなど、自動車の非エレクトロクロミック・バックミラーにも使用することができる。たとえば、自動車用外部バックミラーの場合、運転席側のバックミラーと助手席側のバックミラーとを組み合わせて、使用的自動車に取り付け、互いに補足して運転者の後方視野を向上させることができる。このようなミラーは、一方がエレクトロクロミック・ミラーで、他方がクロム・ガラス・ミラーなどの非エレクトロクロミック・ミラーにしてもよく、双方の車外ミラーが本発明のこれらの態様の恩恵を受ける。また、本発明のこれらの態様は、プリズム・ミラーに設けられたディスプレイ窓と関連して、使用することができる。

基板2は、本明細書で述べた光学的接着剤などの、ほぼ透明な接着剤により、互いに接着された少なくとも2枚の透明なパネルから成る積層アセンブリでよい。この積層アセンブリは、衝突でミラー・アセンブリが破損した場合に、基板2か

らのガラスの破片が散乱するのを緩和する。同様に、基板2、3はそれぞれ、グレイジング、ウインドウ、サンルーフ、表示装置、コントラスト・フィルタなどのこのような積層アセンブリでよい。

また、基板2の最外部表面（つまり、たとえば、基板2が図1ないし13で示したように、自動車の車内または車外バックミラーの外側基板を形成する場合に、雨、露などを含む屋外の要素に接触する表面）は、防湿特性を有するようになることができる。たとえば、車外エレクトロクロミックバックミラーの最外部のガラス表面を、疎水性のようにすることができる。これによって水滴による濡れを減少させ、雨中運転時などに車外のエレクトロクロミック・ミラー・アセンブリの最外部表面に形成する水玉によって、車外ミラーからの反射像の光学的鮮明度が失われるのを防止するのに役立つ。エレクトロクロミック・ミラー・アセンブリの最外部のガラス表面は、接触角 $\theta$ （水滴が、防湿性にした基板2の固体の最外部表面と接触して形成する角度）が約90°を超えることが好ましく、約120°を超えることがより好ましく、約150°を超えることが最も好ましい。

基板2の最外部表面は、高エネルギーの高原子重量イオンを衝突させたり、接触した水の接触角を増大させる有機成分を含む、無機または有機基質から成る層またはコーティング（これ自体が防湿特性を示す）を付着させたりするなど、様々な手段で防湿性にすることができる。たとえば、シリコーン成分（Lynam IIに記載。その開示は、参照によって本明細書に組み込む）を含むウレタン・コーティングを使用してもよい。また、耐久性向上のため、化学蒸着法で付着させるようなダイアモンド様のカーボン・コーティングを、たとえばエレクトロクロミック・ミラー、ウィンドウおよび装置などの防湿手段として使用することができる。

本明細書の教示により、グレイジング、ウィンドウ、サンルーフ、表示装置、コントラスト・フィルタなどを所望通りに構築する場合は、透明な基板を透過する光が、そこからの反射でさらに補助されないよう、組み立てた構造から反射要素8を削除するだけでよい。

エレクトロクロミック装置、特にエレクトロクロミック光学減衰コントラスト・フィルタに関する本発明の態様では、このようなコントラスト・フィルタは、エレクトロクロミック装置の一体部品か、あるいはブラウン管モニタなどの既に

構築された装置に取り付けることができる。たとえば、光学減衰コントラスト・フィルタを、本明細書で述べるようなエレクトロクロミック要素を使用して製造し、次に適切な光学接着剤を使用して装置に取り付ける。このようなコントラスト・フィルタでは、印加電圧が導入されると、コントラスト・カラーが適切なレベルに色付き、望ましくないスペクトルのバイアスを示さないよう、エレクトロクロミック要素の成分を選択するとよい。

また、本発明の夜エレクトロクロミック反射板は、第1屈折媒体と第2屈折媒体とから成る屈折手段とともに使用することができる。第1屈折媒体が入射光をエレクトロクロミック可変調光反射板に逸らせる。第2屈折媒体は、第1屈折媒体からの光が入射し、エレクトロクロミック反射板からの光を観察者（通常は自動車の運転者）へ向けるように配置される。本発明による使用に適した屈折手段は、「バックミラー・ユニット」に関する英国特許第GB 2,254,832B号に記載され、その開示は、参照により本明細書に組み込む。

車内、車外両方のエレクトロクロミック・バックミラーの生産に、図15に示すような同時製造プロセスを用いることができる。たとえば、基板2の所望の形状およびサイズに合わせて既に切断された未コーティングのガラス形状（平坦、湾曲、または多半径の形状など）を、蒸発塗装機1500に装填し、透明な導体（酸化イリジウム・スズなど）を（約 $5 \times 10^{-5}$ トルから約 $9 \times 10^{-4}$ トルの酸素分圧の範囲の酸素逆充填圧力を用い、基板を約200°Cから約450°Cの範囲に加熱して、約3～5Å/秒の速度で電子ビーム蒸発させるなどの方法で）付着させる。この付着と同時に、基板3の所望の形状およびサイズに合わせて既に切断された未コーティングのガラス形状を、蒸発塗装機1510に装填する。次に、クロムの接着層、次いでアルミニウムの反射層、次いで酸化タンクステンのエレクトロクロミック固体膜層を、これに付着させる。基板のコーティングが完了したら、基板2、3は密封剤配給ステーション1520を通過し、ここではコンピュータ制御の高速自動流体配給システム（AUTOMOVE 400など）を使用して、透明な導体をコーティングした基板2の表面の外周縁に、1パッケージの潜伏硬化性エポキシを配給する。次に、基板2、3を取付具で保持しながら、個々の内向きの面を合わせ、ここで取付具自体の重量が、合わせ面を所定の位置に維持する仮

保持手段を提供する。次に、挟んだ部品をコンベヤ付きの炉またはガラス焼き鉈し炉1530へ移動させ、ここで潜伏硬化性エポキシ中の潜伏性硬化剤は、少なくとも約110°Cの温度に曝され、活性化する。コンベヤ付き炉またはガラス焼き鉈し炉1530を出ると、永久的に合わされたセルを取付具（再利用可能）から取り外し、充填／組立ステーション1540でセルに充填し、仕上げる。このような同時製造プロセスを用いる方法、特に自動流体ディスペンサで配給する潜伏硬化性エポキシを使用し、エポキシをコンベヤ付きの炉またはガラス焼き鉈し炉の中で硬化させる方法は、車内および車外エレクトロクロミック・バックミラーなどの製品の経済的な大量生産に、非常に適している。

本発明の多くの態様、特にミラーの構造、元素半導体層またはスタックの使用（追加の二酸化シリコンの下塗りや不純物を添加した酸化スズの上塗りがある場

合とない場合がある)、RPM、防湿性、同時製造、局所的な薄膜コーティング、導電性金属酸化物層の上塗りを施した薄い金属層を含む、透明な多層導電性スタック、導電性密封剤、可変強度帯域フィルタ、遮断弁の真空逆充填、カバー・シートおよびオンデマンド・ディスプレイに関する態様は、言うまでもなく、重合ビオロゲンなどのエレクトロクロミック有機材料の薄膜をエレクトロクロミック要素に使用するエレクトロクロミック有機薄膜技術(たとえば米国特許第4,473,693号(Wringhton)参照)など、エレクトロクロミック固体膜技術(たとえば第'675号出願、第'557号出願およびLynam I)およびエレクトロケミクロミック・タイプのエレクトロクロミック溶液技術(たとえばByker I、Byker II、Varaprasad IおよびVaraprasad III)のような、本明細書で開示し、述べたものとは異なるエレクトロクロミック要素のエレクトロクロミック技術を利用した、エレクトロクロミック・ミラーおよびエレクトロクロミック装置に取り入れてもよい。

また、透明な多結晶質二酸化チタン( $TiO_2$ )の半導体電極のような無機金属酸化物でエレクトロクロミック固体膜を形成し、表面の $Ti^{4+}$ 原子とキレート化することによって $TiO_2$ に化学的に吸収させたサリチル酸のようなキレート(スペーサ)を使用して、これに酸化還元種(ビオロゲンなど)を付着させ、使用することができる。このような固体膜(Marquerettaz その他、J. Am. Chem. Soc., 116,

2629-30(1994)の記載など。この開示は、参照により本明細書に取り込む)を、フッ素を添加した酸化スズなどの電子伝導層に(好ましくは約0.1  $\mu m$ から約10  $\mu m$ の厚さで)付着させると、効率的なエレクトロクロミック活動が可能な電子ドナー( $TiO_2$ )－スペーサ( $TiO_2$ に結合したサリチル酸)－電子アクセプタ(サリチル酸に結合したビオロゲン)ヘテロダイアドが形成される。このようなドナースペーサーアクセプタ錯体は、第2アクセプタ(アントラキノンのようなキノンなど)を第1アクセプタ(ビオロゲンなど)に結合した場合に形成されるような、複数のアクセプタを含むことができる。このようなドナースペーサーアクセプタ固体膜は、エレクトロクロミック固体膜として機能することができ、エレクトロクロミック・バックミラー、ウィンドウ、サンルーフ、および本発明のその他の装置に使用すると有利である。

エレクトロクロミック媒体は、化学結合などで有機基質または無機基質に取り付けたり、エレクトロクロミック活性座席としてポリマー構造に含めたりする、様々なエレクトロクロミック活性成分を含むことができる。たとえば、エレクトロクロミック活性のフタロシアニン系成分やフタロシアニン誘導成分は、還元状態でも酸化状態でも変色せず、紫外線に対して安定であることが好ましいが、これをエレクトロクロミック媒体に、好ましくは固体膜の一部として含むことができる。固体に組み込むことができたり、固体として形成できたりするエレクトロクロミック活性フタロシアニンには、開示を参照により本明細書に組み込む J. Silver その他の Polyhedron, 8(13/14), 1163-65 (1989) に記載されているような、ジルコン・フタロシアニンおよびモルブデン・フタロシアニンなどの遷移金属フタロシアニン、開示を参照により本明細書に組み込む K. Beltios その他の J. Polym. Sci. : Part C: Polymer Letters, 27, 355-59 (1989) で開示されたように、IVa 族元素のジヒドロキシ(メタロ)フタロシアニン化合物を熱重合することによって形成するような固相重合フタロシアニン、開示を参照により本明細書に組み込む J. Davison その他の Macromolecules, 11(1), 186-91 (1978年1～2月) に記載されているようなシリコンフタロシアニン・シロキサン重合体、および開示を参照により本明細書に組み込む G. Corker その他の J. Electrochem. Soc., 126, 1339-43 (1979) に記載されているようなルテチウム・ジフタロシア

ニンなどのランタン系ジフタロシアニンがある。このようなフタロシアニン系エレクトロクロミック媒体は、固体であることが好ましく、酸化状態でも還元状態でも紫外線に対して安定していることが最も好ましいが、これをエレクトロクロミック・バックミラー、ウインドウ、サンルーフ、および本発明のその他の装置に使用すると有利である。

エレクトロクロミック・ミラーなどのエレクトロクロミック装置は、作成されると、周間に成形したケーシングまたはハウジングが配置される。この成形ケーシングまたはハウジングは、予備成形してから、アセンブリの外周に配置するか、さらに言えば、塩化ポリビニルやポリプロピレンなどの熱可塑性材料の射出成

形、またはポリウレタンまたはその他の熱硬化性樹脂などの熱硬化性材料の反応射出成形など、従来通りの技術を用いて周囲に射出成形してもよい。これらの技術は、当技術分野では周知である（たとえば、それぞれMorganおよびWeaverを参照）。

また、空のエレクトロクロミック・セル（空のエレクトロクロミック・バックミラー・セルなど）内で基板2と3との間に形成されたセルの空洞（または窓ガラス間のスペース）に、空気の影響を受ける可能性がある電解質などの流体を配給することが望ましい場合には、Varaprasad IV に記載されているような真空逆充填法を利用してもよい。

たとえば、空のエレクトロクロミック・バックミラー・セルを受け取ることができる第1ガラス鐘チャンバと、第1ガラス鐘チャンバとは分離された第2チャンバとで、真空逆充填装置を構成することができる。第2チャンバは、るつぼなどの容器を含み、この容器は、空の窓ガラス間の空洞に入れるべき、空気の影響を受ける可能性がある電解質を、ガラス鐘チャンバ内に保持する。第2チャンバは、最初は不活性ガス（窒素など）で大気圧に維持される。遮断弁（ゲート弁など）で、不活性ガスを充填したこの第2チャンバを、最初は普通の空気で大気圧である第1ガラス鐘チャンバから分離する。空のセルを第1ガラス鐘チャンバに装填した後、真空ポンプを使用して空気を強制排除し、第1ガラス鐘チャンバ内に高い真空中（つまり酸素、水蒸気、二酸化炭素、窒素などの酸素の成分の分圧が低い状態）を生成する。高い真空中は、強制排気された第1ガラス鐘チャンバ内にあるバックミラーの空のセルの窓ガラス間空洞にも生成される。次に、ガラ

ス鐘チャンバ内の空気がほぼ除去された後に、ガラス鐘チャンバと第2チャンバの電解質を含むるつぼとの間の遮断弁を開く。ここで、真空ポンプが第2チャンバから不活性ガスを抜き取る。その結果、ガラス鐘チャンバも第2チャンバも、高い真空中になる。

次に、逆充填についてVaraprasad IV の述べた手順に従う。通気段階中に、ガラス鐘チャンバ／第2チャンバに通帰して、不活性ガス（窒素など）を大気圧にする。次に遮断弁を閉じ、再び第2チャンバ（不活性ガスが再充填されている）

をガラス鐘チャンバから遮断する。第2チャンバを再度遮断した後、ガラス鐘チャンバを普通の室内の大気に対して開放し、充填したミラー・セルを取り出す。

遮断弁手段を使用するこのような真空逆充填技術では、不活性ガスを使用して逆充填するが、遮断弁（ゲート弁、仕切弁、ポート弁、スリット弁、または同等の遮断弁）を使用すると、空のセルをガラス鐘チャンバに挿入する場合や充填したセルをガラス鐘チャンバから取り出す場合に、空気の影響を受ける可能性がある電解質を大気から遮断する。このように遮断弁を使用するのは、真空逆充填中に不活性ガスを使用すると、普通の室内空気環境でガラス鐘チャンバに出し入れでき、同時に空気の影響を受ける可能性がある電解質を、空気に曝さないことができる、ということである。このような遮断弁の真空逆充填装置では、適切なディスペンサを使用して、るつぼに電解質を補給し、空気に曝されない気密状態に維持された電解質容器から、電解質をポンプで組み上げることができる。この配置構成では、電解質を空気に曝さずに補給することができる。また、（第2チャンバの電解質が空気と接触しないよう）遮断弁を閉じた時に、不活性ガスで第2チャンバを満たす代わりに、遮断弁の閉状態で、第2チャンバに真空を生成（および／または維持）することができる。

本明細書で引用した文書はそれぞれ、各文書を参照によって個々に組み込むのと同じ程度に、参照によって本明細書に組み込む。

本発明に関する以上の記述に鑑みて、本明細書の教示により、幅広い実用の機会があるのは明白である。以下のエレクトロクロミック・ミラーおよびエレクトロクロミック装置の例は、本発明の使用法を例証するだけであり、いかなる意味でも本明細書の教示を制限するものではない。

### 例

#### 例 1

車内バックミラーに一般に使用されている形状を有する、自動車用エレクトロクロミック車内バックミラー・セルを、第1基板（スクエア当たり約12オームの面積抵抗を有する）は透明なHW-I TOを塗布したガラスから作成し、酸化タンゲステンのエレクトロクロミック固体膜を、そのHW-I TOコーティング（

基板の内向きの面に塗布されている)に塗布した。ミラー・セルの第2基板には、HW-ITOを塗布したガラス基板(これもスクエア当たり約12オームの面積抵抗を有する)を使用し、その内向きの表面にITOを塗布した。反射要素は、ミラー・セルの第2基板の最外部(反対側で内向きでない)表面に銀の層を塗布して形成した。HW-ITOを、約1,500Åの厚さでガラス基板に塗布し、酸化タンクステンのエレクトロクロミック固体膜を、約5,000Åの厚さで第1基板のHW-ITOコーティングの上に塗布し、ミラーの技術分野で周知の、従来通りの湿式化学的銀めつき付着法を用いて、第2基板の最後部表面に、銀を塗布した。第2基板に対して間隔をあけた関係で第1基板を配置し、基板の内向きの被覆表面間に、88μmの窓ガラス間スペースを形成した。第1基板はまた、第2基板に対して横方向に転位し、母線の取付けに便利な区域を提供した。

このミラー・セルのために、テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約50:50(v/v))溶剤に、フェロセン(約0.015M)、フェノチアジン(約0.06M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVINUL"400(約5%(v/v))を含む電解質を配合した。

前記の電解質を、真空逆充填法で(Varaprasad IVに記載)ミラー・セルに配給した。

約1.4ボルトを印加すると、ミラーが均等に曇り、急速に中性の灰色の状態になるのが観察された。具体的に述べると、ミラーは、約3.2秒の反応時間で約70%の反射率から約20%の反射率へと曇った。また、ミラーは、非通電時の脱色状態では反射率約74.7%という高い反射率を示し、曇った状態では反射率約5.9%という低い反射率を示した。

これらの観察は、光源(当技術分野でStandard Illuminant Aとして知られる)

および光互変検出アセンブリを装備し、反射率モードに設定した反射計を使用して、Society of Automotive Engineersの標準手順J964Aに従って実施し、記録した。

スペクトルの走査は、脱色状態(図1および表II(a)およびII(b)を参照)およ

び約1.5ボルトの電位を印加した着色状態(図2および表III(a)およびIII(b)を参照)の両方で、反射モードで操作した従来の分光測光計で記録した。

表 II(a)

WL (nm)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
	14.5	20.4	29.1	38.2	45.9	51.7	56.1	59.5	61.9	64.2
380	65.9	67.7	68.9	70.4	71.6	72.7	73.6	74.8	75.4	76.2
430	77.0	77.7	78.1	78.9	79.5	80.2	80.6	80.7	80.7	80.9
480	80.7	80.6	80.0	80.1	79.4	79.3	78.8	78.5	78.1	77.8
530	77.2	76.9	76.5	75.8	75.1	74.5	74.1	73.5	72.5	71.9
580	71.4	70.6	70.1	69.4	68.7	67.9	67.2	66.5	65.6	64.9
630	64.5	63.6	62.9	62.0	61.3	60.6	60.2	59.6	58.6	57.4
680	57.1	56.6	55.7	55.0	54.6	53.9	52.5	51.6	51.2	50.7
780	50.5									

表 II(b)

色の統計 -- 2度の目を使用したC.I.E.協定					
発光体	x	y	DomWave	純度	Y
A	0.4422	0.4172	547.0	3.2	77.0
C	0.3097	0.3304	549.7	3.8	77.8

表 III(a)

1. 5ボルトで着色状態の反射率											
WL (nm)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
380	11.4	11.6	11.8	11.5	10.6	9.5	8.6	7.7	6.8	6.1	
430	5.5	5.0	5.0	5.1	5.6	5.6	5.8	6.0	6.2	6.3	
480	6.5	6.7	6.8	6.9	7.0	7.1	7.2	7.2	7.2	7.3	
530	7.4	7.6	7.8	8.0	8.1	8.1	8.0	7.8	7.6	7.4	
580	7.3	7.0	6.8	6.6	6.3	6.1	6.0	5.7	5.6	5.4	
630	5.4	5.2	5.2	5.1	5.0	4.9	4.9	4.8	4.8	4.8	
680	4.8	4.8	4.8	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
730	4.9	4.9	4.9	5.0	5.1	5.0	5.1	5.2	5.1	5.2	
780	5.4										

表 III(b)

色の統計 -- 1. 5ボルトで2度の目を使用したC.I.E. 協定					
発光体	x	y	DomWave	純度	Y
A	0.4323	0.4342	545.3	8.5	7.0
C	0.3098	0.3499	549.3	8.9	7.1

表 IV

サイクル数	サイクル温度 (℃)	着色／脱色	
		サイクル(秒)	電圧
30, 000	50	5 / 5	1. 4 / 0. 0
40, 000	室温	5 / 5	1. 4 / 0. 0
30, 000	-30	5 / 5	1. 4 / 0. 0
90, 000	50	5 / 5	1. 6 / 0. 0
11, 000	80	30 / 30	1. 4 / 0. 0

このミラーを、このようなサイクル状態にかけた後、ミラーの屈折率が3. 2秒の反応時間で約70%から約20%に低下したのが観察された。また、ミラーは非通電時の脱色状態で約78. 6%という高い反射率、1. 4ボルトの電位を

印加した時の曇った状態で、約6.4%という低い反射率が観察された。これらの観察結果は、前記のSAE手順を用いて記録した。

ミラーは、極端な温度で優れた安定性を呈することが観察された。たとえば、約2時間から336時間を超える範囲の期間、80°C～110°Cの温度で保管した後、性能は依然として優れ、それどころか低い反射率状態から高い反射率状態への遷移時間に関しては、熱に曝した後、性能がさらに良くなつた。

### 例 2

この例では、前記の例1と同じ電解質の配合、および同じ方法で作成したエレクトロクロミック・ミラーを使用した。

約1.4ボルトの電位をミラーに印加すると、その中心部分が約75.9%の高い反射率から約6.3%の低い反射率へと変化するのが観察され、これは約3.5秒の反応時間では反射率約70%から反射率約20%へと低下した。

次に、このミラーを屋外暴露状態の促進シミュレーションにかけ、そのレジリエンスと紫外線に対する安定性を調査した。具体的に述べると、約340nmで約0.55w/m<sup>2</sup>の強度で発光するキセノン・ランプを装備したAtlas Ci35A Xenon Weather-o-meter (イリノイ州ChicagoのAtlas Electric Devices Company) 内で、ミラーを約1300KJ/m<sup>2</sup>の紫外線に曝した。促進屋外暴露後、ミラーは自動車で使用するのに、引き続き安定して機能するのが観察された。ミラーのサイクルも良好であった。また、約1.4ボルトの電位を印加すると、約75.2%の高い反射率および約6.9%の低い反射率が観察された。

これらの観察結果は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて記録した。

### 例 3

この例のエレクトロクロミック・ミラー・セルは、前記の例1と同様、透明なHW-ITOを塗布したガラスを第1基板にして作成した。しかし、第2基板は

、

普通のソーダ石灰ガラスから作成した。真空チャンバ内で電子ビーム蒸発を利用し、第2ガラス基板の内向きの表面に、接着促進剤としてクロムの層を直接塗布した。次に、真空を破壊せずに、銀の薄膜を反射要素としてクロムの層に塗布し

、その後（この場合も真空を破壊せずに）酸化タンクス滕をエレクトロクロミック固体膜として、銀の層に塗布した。クロムの層は、約 $1,000\text{ \AA}$ の厚さで第2基板に塗布し、銀の薄膜は、約 $1,000\text{ \AA}$ の厚さでクロムに塗布し、酸化タンクス滕は、約 $5,000\text{ \AA}$ の厚さで銀に塗布した。このようにクロムで下塗りした銀の面積抵抗は、スクエア当たり約 $0.4$ から $0.5$ オームであった。前記の例1のミラー・セルと同様、第2基板と間隔をあけた関係で第1基板を配置し、基板の内向きの被覆表面間に、 $88\mu\text{m}$ の窓ガラス間スペースを形成した。第1基板は、第2基板から横方向に転位し、母線の取付に便利な区域を提供した。

前記の例1の電解質を使用し、（Varaprasad IV が記載したような）真空逆充填法を用いてこれをミラー・セルに配給した。

約 $1.4$ ボルトの電位をミラーに印加すると、その中心部分が約 $81.6\%$ の高い反射率から約 $5.9\%$ の低い反射率へと変化するのが観察され、これは約 $1.9$ 秒の反応時間では反射率約 $70\%$ から反射率約 $20\%$ へと低下した。

これらの観察結果は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて記録した。

ミラーを、以下の表Vに示すようなサイクルにもかけた。

表 V

サイクル数	サイクル温度 (°C)	着色／脱色	
		サイクル(秒)	電圧
30,000	50	5/5	1.4/0.0
40,000	室温	5/5	1.4/0.0

ミラーをこのようなサイクル状態にかけた後、非通電時の脱色状態ではミラーの反射率が $77.3\%$ で、 $1.4$ ボルトを印加するとミラーが反射率 $6.2\%$ に曇ったことが観察された。

#### 例 4

前記の例1と同じ形式と同じ形状および寸法でエレクトロクロミック・ミラー・セルを作成したが、酸化タンクス滕のエレクトロクロミック固体膜（約 $5,000\text{ \AA}$ の厚さを有する）を、第2基板の内向き表面のHW-ITOのコーティ

ングに塗布した。

テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約25:75(v/v))溶剤に、フェロセン(約0.025M)、フェノチアジン(約0.05M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVINUL"400(約10%(v/v))を含む電解質を配合した。(Varaprasad IVが記載したような)真空逆充填法を用いて、電解質をミラー・セルに配給した。

約1.4ボルトを印加すると、ミラーが均等に曇り、急速に中性の灰色の状態になるのが観察された。具体的に述べると、ミラーは、非通電時の脱色状態では約70.7%という高い反射率を示し、曇った状態では約7.3%という低い反射率を示した。これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録した。

このミラーをサイクルにかけ、屋外暴露状態の促進シミュレーションにもかけて、前記の例2で述べたように、そのレジリエンスと紫外線に対する安定性を調査したが、暴露は約 $2,500\text{KJ/m}^2$ の紫外線に曝した。ミラーのサイクルは良好で、促進屋外暴露後、ミラーは自動車で使用するのに、引き続き安定して機能するのが観察された。

### 例 5

この例では、自動車のウィンドウまたはサンルーフに使用するのに適した構造のエレクトロクロミック・グレイジング・セルを作成した。グレイジング・セルは、約15cm×約15cmの寸法にして、第2基板の内向き表面に施した酸化タンクステンのコーティングと第1基板の内向き表面に施したHW-ITOコーティングとの間の窓ガラス間スペースは、約105μmであった。

グレイジング・セルは、窓ガラス間スペースを規定する助けになるよう、スペーサを使用して作成した。スペーサは、第1基板の酸化タンクステンを塗布した

表面上に散布し、HW-ITOを塗布した第2基板の外周縁に、シリクスクリーン技術でエポキシを塗布した。エポキシがまだ硬化しないうちに、第1基板と第2基板を横方向に転位させ、垂直に転位させて、互いからずらした。次に、エポキシを硬化して密封剤にする間、ほぼ均一な圧力を達成するために(積層技術分

野で周知の) 真空バッグ技術を用いて、還元雰囲気で水銀柱約10"の圧力、温度約110°Cで約2時間、エポキシを硬化して、エレクトロクロミック・グレイジング・セル用の密封剤にする。

テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約50:50(v/v))溶剤に、フェロセン(約0.015M)、フェノチアジン(約0.06M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVINUL"400(約5%(v/v))を含む電解質を配合した。(Varaprasad IVが記載したような)真空逆充填法を用いて、電解質をエレクトロクロミック・グレイジング・セルに配給した。

エレクトロクロミック・グレイジングに約1.4ボルトの電位を印加すると、透過率が約78.6%の高い透過率から12.9%の低い透過率に変化するのが観察された。

これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録したが、屈折計は透過モードに設定した。

#### 例 6

この例では、自動車の車外バックミラーに使用するのに適したエレクトロクロミック・ミラーを作成した。

ミラーは、前記の例1と同様、透明なHW-ITOを塗布したガラスを第1基板に用いて作成した。ただし、第2基板としては普通のソーダライムガラスを使用した。基板は両方とも9.5cm×15cmのサイズおよび形状にした。第1基板の一方縁に刻み目を切り、第2基板の一方縁の別の位置に、別の刻み目を切った。基板のHW-ITOを塗布した表面の周辺領域全体に、約2.5mmの幅で銀の導電性フリット材料(#7713(Du Pont))をシルクスクリーン印刷し、次にHW-ITOの酸化を防止するために還元雰囲気にして、高温でフリットを焼成することにより、第1基板の縁に沿って母線を形成した。

真空付着により、第2ガラス基板の内向きの表面に、接着促進剤として厚さ約1,000Åのクロムの層を直接塗布した。その後、真空を破壊せずに、厚さ約1,000Åの銀の薄膜を反射要素としてクロムの層に塗布し、次に(この場合も真空を破壊せずに)厚さ約5,000Åの酸化タンゲステンをエレクトロクロ

ミック固体膜として、銀の層に塗布した。第1基板と第2基板は、基板の縁が面一になるように、間隔をあけた関係で配置し、2枚の基板の間に空洞を形成するよう、密封剤を付与した。この面一の設計では、基板の内向きの被覆表面間の窓ガラス間スペースは、 $88\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この車外ミラーのために、炭酸プロピレンに、フェロセン（約0.025M）、フェノチアジン（約0.06M）、過塩素酸リチウム（約0.05M）および“UVINUL”400（約5%（v/v））を含む電解質を配合した。（Varaprasad IV が記載したような）真空逆充填法を用いて、この電解質をミラー・セルに配給した。

次に、ミラーに電気リード線を取り付ける。第2基板の刻み目のおかげで、第1基板のHW-ITOを塗布した内向き表面の周囲に形成されて、ほぼその輪郭を規定する銀フリットの母線の接点に、電気リード線を取り付けることができる。第1基板に刻み目を切って露出させた、第2基板の内向き表面のクロム／銀／酸化タンクステンのコーティングの部分に、別の電気リード線を取り付けた。第2基板の内向き表面のコーティングは、面積抵抗が低いので、電極全体に電位を印加するのに、接点で十分であった。

ミラーに約1.5ボルトの印加電位を導入すると、反射率が約77.5%の高い反射率から10.6%の低い反射率に変化するのが観察された。

ミラーを、約50°Cで50,000回のサイクルにかけ、ミラーのサイクルが良好で、自動車で使用するのに、引き続き安定して機能するのが観察された。

#### 例 7

この例では、前記の例1で記載したのと同じ電解質配分と、同じ形状のエレクトロクロミック・ミラー・セルを使用した。（Varaprasad IV が記載したような）真空逆充填法を用いてエレクトロクロミック・ミラー・セルを充填した後、水酸化カリウムの希釀塩基性溶液を使用し、その後に水を使用して、第1基板の外周

縁から酸化タンクステンの被膜を除去した。次に、新しく露出したこのITO表面に、母線を接続した。約2%のシラン結合剤A-186（コネチカット州DanburyのOSI Specialties Inc.）を約1%の光反応開始剤“CYRACURE”UVI-6990と化合さ

せ、"ENVIBAR" UV 1244V紫外線硬化性エポキシから第2風雨遮断材を形成した。

その後、適切な紫外線光源にこの材料を曝して、第2風雨遮断材を形成した。

第2風雨遮断材を形成した後、ミラーに約1.3ボルトの印加電圧を導入すると、反射率が約77.8%の高い反射率から約7.1%の低い反射率へ変化するのが観察された。

これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録した。

このエレクトロクロミック・ミラーを自動車のキャビンにも取り付けたところ、ミラーは商業的に許容可能な状態で作動することが判明した。

#### 例 8

前記の例1で述べたのと同じ形状を有し、ITOを塗布した透明なガラスを第1基板（スクエア当たり約80オームの面積抵抗を有する）として作成したエレクトロクロミック・ミラー・セルを使用した。ミラー・セルの第2基板には、普通のソーダ石灰ガラスを使用した。第1基板を、長さも幅も、第2基板より約2～3mm長い寸法にした。第2ガラス基板の内向きの表面に、接着促進剤として厚さ約1,000Åのクロムの層を直接塗布した。その後、厚さ約1,000Åの銀の薄膜を反射要素としてクロムの層に塗布し、次に厚さ約5,000Åの酸化タンクステンをエレクトロクロミック固体膜として、銀の層に塗布した。これらの薄膜は、電子ビーム蒸発による真空付着プロセスで塗布され、クロム銀／酸化タンクステンのスタックの付着中に、真空を破壊せずに单一の付着プロセスで付着させた。

また、透明な導体を塗布した基板（たとえば、普通の大気中で曲げ可能な、前記の"TEC-Glass"などのフッ素を添加した酸化スズを塗布したガラス）を、基板2に使用し、曲げ可能な反射材を塗布した基板（たとえば、前記の酸化スズの透明な導体で上塗りしたシリコン系反射材の組合せ）を基板3に使用する場合は、図15で概略したプロセスを適切に改変することができる。たとえば、基板2と

して使用するのに適した凸状または非球面の車外ミラー形状を、面積抵抗がスクエア当たり約20オームの、フッ素を添加した酸化スズの透明な導体から成る"Ti

EC-20"ガラスの曲げミニライトから切断し、曲げミニライトの凹状表面に、酸化スズのコーティングを施すことができる。従来知られているように、このように空气中で曲げ可能な透明導体を使用することは、図15で示すように、曲げた素のガラスの凹状表面に透明な導体を塗布することの代替法である。また、曲げた基板3の凸状表面に、(通常は曲げられないアルミニウム、銀、クロムなどの被覆金属層の代わりに)それ自体が導電性か、あるいは酸化スズなどの透明な導電層の上塗りを施した、曲げ可能な元素半導体反射材層を使用することができる。

第1基板と第2基板とは、間隔をあけた関係で配置し、第1基板のITOを塗布した表面と第2基板の多層表面との間に88μmの窓ガラス間スペースを形成した。第1基板と第2基板とのサイズおよび形状が異なるので、第1基板のITOを塗布した表面が、第2基板の多層表面を越えて延びる。ITOを塗布した第1基板の外周縁のほぼ全部に、母線を取り付け、それに電気リード線を接続した。多層の第2基板では、単なる接点のように、比較的小さい部分に電気リード線を取り付けた。

テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約50:50(v/v))溶剤に、フェロセン(約0.015M)、フェノチアジン(約0.06M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVINUL"400(約5%(v/v))を含む電解質を配合した。(Varaprasad IVが記載したような)真空逆充填法を用いて、この電解質をミラー・セルに配給した。

約1.4ボルトを印加すると、ミラーが均等に曇り、急速に中性の灰色の状態になるのが観察された。具体的に述べると、ミラーは、非通電時の脱色状態では約75.8%という高い反射率を示し、曇った状態では約9.5%という低い反射率を示した。これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録した。

#### 例 9

この例では、前記の例8で述べたような電解質の配合と同じ形状を有するエレ

クトロクロミック・ミラーを使用した。しかし、この例のミラーは、スクエア当たり約55オームの面積抵抗を有するITO被覆ガラスを第1基板として作成し

た。また、第1基板と第2基板とは、第1基板のITO被覆表面と第2基板の多層表面との間に、 $63\text{ }\mu\text{m}$ の窓ガラス間スペースを形成するよう、間隔をあけた位置で配置した。

(Varaprasad IV が記載したような) 真空逆充填法を用いて、電解質をミラー・セルに配給した後、ミラーは約 75.7% という高い反射率を有し、約 1.4 ボルトの電位を印加すると、約 8.6% という低い反射率を有することが観察された。これらの観察は、前記の例 1 で言及した SAE 手順を用いて実施し、記録した。

#### 例 10

この例では、自動車のウィンドウまたはサンルーフに使用するのに適した構造で、固体電解質を含むエレクトロクロミック・グレイジング装置を作成した。グレイジング装置は、約 15 cm × 約 15 cm の寸法にし、第1基板の内向き表面に施した酸化タンクステンのコーティングと、第2基板の内向き表面に施した HW-ITO コーティングとの間の窓ガラス間スペースは、約 74  $\mu\text{m}$  であった。

グレイジング・セルは、窓ガラス間スペースを規定する助けになるよう、スペーサを使用して作成した。スペーサは、第1基板の酸化タンクステンを塗布した表面上に散布し、HW-ITO を塗布した第2基板の外周縁に、シルクスクリーン技術でエポキシを塗布した。エポキシがまだ硬化しないうちに、第1基板と第2基板を横方向に転位させ、垂直に転位させて、互いからずらした。次に、エポキシを硬化して風雨遮断材にする間、ほぼ均一な圧力を達成するために（積層技術分野で周知の）真空バッグ技術を用いて、還元雰囲気で水銀柱約 10" の圧力、温度約 140°C で約 1 時間、熱硬化することによってエレクトロクロミック・グレイジング装置の風雨遮断材を形成した。

フェロセン（約 0.3% (w/w)）、フェノチアジン（約 0.8% (w/w)）、過塩素酸リチウム（約 0.4% (w/w)）、“SARBOX”アクリル酸樹脂(500E50)（約 27.9% (w/w)）、（可塑剤として）炭酸プロピレン（約 6.7.3% (w/w)）および

“IRGACURE” 184（約 3.3% (w/w)）を含む開始配合物の配合を調整した。 (Varaprasad IV が記載したような) 真空逆充填法を用いて、この配合物をエレクトロ

クロミック・グレイジング装置に配給した。

次に、配合物を紫外線に曝して現場重合し、固体相の電解質を形成した。

次に、エレクトロクロミック・グレイジング装置の外周縁に沿って母線を取り付け、電気リード線を母線に接続した。

エレクトロクロミック・グレイジングに約1.5ボルトの印加電位を、第2基板(HW-ITOを塗布した表面に酸化タンクステンの上塗りを施した表面)にプラスの極性で約2分間導入すると、約73.0%という高い透過率が観察された。その後、極性を反対にし、約1.5ボルトの電位を印加すると、透過率は約17.8%という低い透過率に曇ったのが観察された。

これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録したが、屈折計は透過モードに設定した。

#### 例 11

この例では、前記の例1で述べたのと同じ形状を有するエレクトロクロミック・ミラー装置を作成し、窓ガラス間スペースは約74μmで、固体相の電解質を使用した。

フェロセン(約0.2%(w/w))、フェノチアジン(約0.5%(w/w))、過塩素酸リチウム(約0.3%(w/w))、ポリエチレングリコールジメタクリレート(600)(PEGDMA-600)(約17.9%(w/w))、(可塑剤として)炭酸プロピレン(約76.5%(w/w))、(光反応開始剤として)"IRGACURE"184(約2.1%(w/w))および"UVINUL"400(約2.5%(w/w))を含む開始配合物の配合を調整した。

ミラーは、窓ガラス間スペースを規定する助けになるよう、スペーサを使用して作成した。スペーサは、第1基板のHW-ITOを塗布した内向き表面上に散布し(反対側の、内向きでない表面は、従来の湿式化学銀めつき付着法で、銀の層が塗布してある)、固体相の電解質に転移する配合物を、その上に配給した。内向きの表面に厚さ約5,000Åの酸化タンクステンを塗布した第2基板を、

第1基板のスペーサを散布しHW-ITOを塗布した表面の上に配置し、第1基板と第2基板の被覆表面全体およびその間に、配合物が均等に分散できるように

する。

クランプを使用して、第1基板と第2基板を一時的に一緒に保持し、その間に配置された配合物を紫外線に曝して現場重合させて、固体相の電解質を形成した。具体的に述べると、Fusion UV Curing System F-450 B のコンベヤ・ベルトにミラーを載せ、ベルトを約15フィート／分の速度で進め、F-450 B のD融解用ランプで生成した紫外線に当てた。ミラーに、溶解用ランプの下を15回通過させ、15回の通過ごとに2分の間隔をおいた。

次に、装置の外周縁に沿って母線を取り付け、母線に電気リード線を接続した。

エレクトロクロミック・ミラーに約1.5ボルトの印加電位を、第2基板(HW-ITOを塗布した表面に酸化タンクステンの上塗りを施した表面)にプラスの極性で約2分間導入すると、約73.2%という高い反射率が観察された。その後、極性を反対にし、約1.5ボルトの電位を印加すると、反射率率は約7.1%という低い反射率に疊ったのが観察された。

これらの観察は、前記の例1で言及したSAE手順を用いて実施し、記録した。

### 例 12

この例では、前記の例4で述べたのと同じ形状を有するエレクトロクロミック・ミラー・セルを作成した。

1,2-ブチレンカーボネートと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約50:50(v/v))溶剤に、フェロセン(約0.025M)、フェノチアジン(約0.06M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVINUL"400(約5%(v/v))を含む電解質を配合した。(Varaprasad IVが記載したような)真空逆充填法を用いて、この電解質をミラー・セルに配給した。

ミラーに約1.4ボルトの印加電圧を導入すると、反射率が約72.0%の高い反射率から約6.8%の低い反射率へ変化するのが観察された。

ミラーを、約50°Cで50,000回のサイクルにかけ、ミラーのサイクルが良好であることが観察された。

例 13

この例では、前記の例1で述べたのと同じ形状を有するエレクトロクロミック・ミラー・セルを再度作成した。

このミラー・セルのために、炭酸プロピレンに、フェロセン（約0.025M）、フェノチアジン（約0.06M）、過塩素酸リチウム（約0.05M）、四フルオロほう酸リチウム（約0.05M）および"UVINUL" 400（約5%（v/v））を含む電解質を配合し、（Varaprasad IV が記載したような）真空逆充填法を用いて、これをミラー・セルに配給した。

ミラーに約1.4ボルトの印加電圧を導入すると、約72.0%の高い反射率から約6.7%の低い反射率へ変化するのが観察された。

ミラーは、優れたサイクル安定性と紫外線に対する安定性とを実証した。

例 14

この例では、前記の例1で述べたのと同じ形状を有するエレクトロクロミック・ミラー・セルを、オンデマンド・ディスプレイを付けて作成した。例証のために、図9を参照のこと。

このミラー・セルにオンデマンド・ディスプレイを設けるために、ミラー・セルの第2基板の最後部（反対側の内向きでない）表面に上塗りした銀／銅／塗料を通して、ディスプレイ用窓（寸法は約7/16" × 3/4"）をレーザーでエッチングした。

約0.075"の厚さを有するガラス製カバー・シートを、ディスプレイ用窓の上に配置し、それに取り付けられるよう、ディスプレイ用窓の上および内部に、光学接着剤("IMPRUV" LV 注封材料(コネチカット州Newington の Loctite Corporationが市販))を塗布した。

銀の薄膜層を一方の表面に塗布する真空蒸着プロセスに、大きめのガラス板を事前にかけることにより、このような状況で使用するのに適したガラス製カバー・シートを準備した。銀の薄膜層は、ほぼ反射し（約93%の反射率を有する）、部分的に透過した（約5%の透過率を有する）。次に、銀を塗布したガラス製カバー・シートを、たとえば約1" × 3/4"のサイズに切断し、次に銀を塗布し

た表面をディスプレイ用窓の上に配置し、光学接着剤でそれに取り付けた。ガラス製カバー・シートの、反対側の銀を塗布していない表面には、エポキシ層(UV15-74RI(ニュージャージー州HackensackのMaster Bond Incorporatedが市販))を配置し、それに真空蛍光ディスプレイ(Part No. FIP2QM8S(カリフォルニア州Mountain ViewのNEC Electronics Incorporated))を取り付けた。

このミラー・セルに、前記の例1の電解質を配給した。

#### 例 15

この例では、前記の例1で述べたのと同じ形状を有するエレクトロクロミック・ミラー・セルを、オンデマンド・ディスプレイを付けて作成した。例証のために、図10を参照のこと。

このミラー・セルでは、前記の例14のミラー・セルと同様、ミラー・セルの第2基板の最後部(反対側の内向きでない)表面に上塗りした銀／銅／塗料を通して、ディスプレイ用窓(寸法は約7／16"×3／4")をレーザーでエッチングした。

次に、前記のように真空チャンバ内で電子ビーム蒸発により形成したディスプレイ用窓に、銀の薄膜層を塗布した。銀の薄膜層は、ほぼ反射し(約90%の反射率を有する)、部分的に透過した(約8%の透過率を有する)。

銀を塗布したディスプレイ用窓の上および内部に、エポキシ層(UV15-74RI(Master Bond))を付与し、それに真空蛍光ディスプレイ(Part No. FIP2QM8S(NEC Electronics))を取り付けた。

このミラー・セルに、前記の例1の電解質を配給した。

#### 例 16

この例では、第1基板および第2基板に、HW-ITOを塗布した透明なガラスを使用して、エレクトロクロミック・ミラー・セルを作成した。第2基板の内向きの表面に、接着促進剤として厚さ約100Åのクロムの層を塗布した。次に、反射要素として、厚さ約450Åの銀の薄膜を、クロムの層に塗布し、厚さ約5,800Åの酸化タンゲステンの層を、エレクトロクロミック固体膜として銀の層

に塗布した。第1基板と第2基板とは、基板の内向きの被覆表面間に88μmの窓ガラス間スペースを形成するよう、間隔をあけた関係で配置した。

第2基板の最後部表面に不透明テープを配置し、真空蛍光ディスプレイやその他の情報表示を収容するのに適した位置で、そこに開口部を設けた。

前記の例14で述べたように、このミラー・セルに真空蛍光ディスプレイを取り付けたが、反射剤を塗布したカバー・シートを省いた。ディスプレイは方位情報を提供し、共同譲渡された米国特許第5,255,422号(Schierbeek)に記載されているように、ミラー・ハウジングと自動車を運転するためにエレクトロクロミック・ミラー要素を取り付けたアセンブリとに含まれたコンパス回路が、いずれかの座標を起動すると、運転時の自動車の方向に応じて、ディスプレイはN、NE、E、SE、S、SW、WまたはNWを表示した。方向指示表示(JKL NEO Wedge Lamps T2-1/4(カリフォルニア州PaloisaのJKL Components Corporationが市販)も、第2基板の最後部表面の背後に配置され、方向指示表示の位置には、不透明なテープに適切な形状の開口部を切り取った。方向指示表示は、特定の方向指示信号からのトリガー機構によって起動した。エレクトロクロミック・ミラーの方向指示表示21の使用の例証については、図12を参照のこと。

このミラー・セルに、前記の例1の電解質を配給した。

ミラーに約1.4ボルトの印加電圧を導入すると、約74.1%の高い反射率が約7.0%の低い反射率へ変化するのが観察された。透明な状態で、透過率が約4.5%であることも観察された。

このミラーは、自動車に取り付けて、実際に様々な日中および夜間運転状態で試験し、所期の目的に従って作動することが判明した。

### 例 17

この例では、自動車の車内バックミラーに使用するのに適したエレクトロクロミック・ミラーを作成した。

ミラーは、ITOを塗布したガラスを第1基板(スクエア当たり約80オームの面積抵抗を有する)として作成した。ミラー・セルの第2基板には、普通のソーダ石灰ガラスを使用した。双方の基板を、同じ寸法のサイズおよび形状とした。

第1基板の上縁の中央に刻み目を切り、第2基板の下縁の中央に、別の刻み目を切った。中心部分をマスキングし、外周領域の大部分はマスキングせずに残して、第1基板の外周に沿って金属薄膜の母線を形成し、次に真空蒸発プロセスで厚さ約 $2,000\text{ \AA}$ のクロムの薄膜を付着させ、その後、厚さ約 $5,000\text{ \AA}$ の銀の薄膜を付着させた。

厚さ約 $1,000\text{ \AA}$ のクロムの層を、接着促進剤として第2ガラス基板の内向き表面に直接塗布した。次に、厚さ約 $1,000\text{ \AA}$ の銀の薄膜を、反射要素としてクロムの層に付着させ、次に厚さ約 $5,000\text{ \AA}$ の酸化タンゲステンをエレクトロクロミック固体膜として銀の層に塗布した。

次に、第1基板と第2基板の縁が面一になり、密封剤を塗布して基板間に空洞を形成するように、第1基板と第2基板を、間隔をあけた関係で配置する。この面一のデザインで、基板の内無機の被覆表面間の窓ガラス間スペースは、 $88\mu\text{m}$ であった。

この面一設計の車内ミラーでは、前記の例1のような電解質を配合した。(Varaprasad IV が記載したような) 真空逆充填法を用いて、この電解質をミラー・セルに配給した。

次に、電気リード線をミラーに取り付けた。第2基板の刻み目によって、第1基板の下縁にある金属薄膜母線上の接点に、電気リード線を取り付けることができた。同様に、第1基板の刻み目によって、第2基板の内向き表面の上縁の一部が露出し、クロム／銀／酸化タンゲステンのコーティング上の接点に、電気リード線を取り付けることができた。

ミラーに約 $1.5$ ボルトの印加電圧を導入すると、反射率が約 $85.3\%$ の高い反射率から約 $7.5\%$ の低い反射率へ変化するのが観察された。

#### 例 18

この例では、第1基板として厚さ $0.063"$ の透明なHW-ITO塗布ガラス形物を使用し、第2基板として厚さ $0.093"$ の透明HW-ITO塗布ガラス基板を使用して、非球面エレクトロクロミック・ミラー・セルを作成した。第2基板は、自動車の銀めっき技術分野で周知のような従来の湿式化学銀めっきプロ

ロセスを用いて、裏面（つまりアセンブリの第4の表面）に銀を塗布した。第1および第2基板は、ヨーロッパで自動車の運転席側の車外ミラーに一般的に用いられている多半径デザインを用いて、個々に非球面半径に曲げた。このデザインは、曲率半径が約2,000mmの内向きの球面曲線領域と、半径が約560mmから約230mm、さらに約160mmへと減少する、半径が連続的に減少する非球面曲線の外向きの領域とを含む。曲げ多半径基板は、最初にガラスを少なくとも約550°Cの温度に加熱し、次いで精密金型に合わせてプレス曲げすることにより、前述したように、曲げプレス金型内で過大ライトとして個々にプレス曲げした。

過大多半径ライトを曲げて焼き鈍した後、多半径形物（フランスのP.S.A.が1994年式で製造したPeugeot 605車の運転席側の車外ミラーとして使用したサイズおよび形状）を過大多半径ライトから切り取った。第2基板の内向きのITO塗布表面に、電子ビーム蒸発法を用い、前述したように急速サイクルプロセスを用いて、厚さ約5,500Åの酸化タンゲステンの層を塗布したが、ここで酸化タンゲステンの蒸発は、初期のポンプ使用中、チャンバの圧力が約 $2 \times 10^{-4}$ トル(mmHg)に達した時に開始した。第1基板と第2基板とは、基板の内向きの塗布表面間に約88μmの窓ガラス間スペースを形成するよう、間隔をあけた関係で配置した。使用した密封材は、潜伏性硬化剤としてANCAMINE<sup>®</sup> 2014FGで硬化するEPON 8281エポキシであった。

第1基板の局部半径と第2基板の対応する局部半径との均一性および適合性を高めるため、約88μmの直径を有するガラス・ビーズを、硬化していないエポキシに含め、さらに痔2基板の内向き表面に散布した。コンピュータの数値制御装置("CNC")で制御したASYMTEKディスペンサと20ゲージのニードルを使用して、第1基板の内向き表面の外周に、硬化していないエポキシを塗布した。次に、第1基板を第2基板の対応する局部半径上に慎重に位置合わせし、単純なクランプを使用して、そこに一時的に取り付けた。このアセンブリを"MYLAR"真空バッグに入れ、真空を生成し、大気圧がアセンブリの表面にかかるまで、第1基板と第2基板との局部半径が強制的に適合するようにした。次に、真空状態で大気圧がかかっている状態で、真空バッグとアセンブリを炉に入れ、約140°Cの温度に

約

1時間曝して、エポキシを硬化させた。硬化したらアセンブリを炉から取り出し、真空バッグに通気して取り外し、このようにして形成した空のセルに、真空逆充填法を用いて前記の例1の電解質を充填した。

セルの製造が終了した後、ミラーに約1.4ボルトの電圧を導入すると、反射率が約74.7%の高い値から約7.3%の低い値へ変化するのが観察された。この反射率の変化は短時間で達成され、二重像がほとんど、あるいはまったくない均等性が観察された。

このミラーをベゼルに取り付け、自動車に設置した。ミラーは、所期の目的に従って作動することが判明した。

また、このようなミラーは、前述した環境、サイクルおよび性能のレジリエンスを示した。

#### 例 19

この例では、前記の例18に述べたのと同様の多半径ミラーを作成した。しかし、この例では、第2基板がITOを塗布していない透明ガラスで、第4の表面には銀めっきが反映していない。代わりに、内向きの素のガラス表面に、最初に厚さ約1,000Åのクロムの層（接着促進剤層）を、次いで厚さ約2,000Åのアルミニウムの層（反射材）を、次いで厚さ約6,000Åの酸化タンゲステンの層（エレクトロクロミック固体膜）を塗布した。

セルの製造が終了した後、ミラーに約1.4ボルトの電圧を導入すると、約69.7%の高い反射率が約6.4%の低い反射率へ変化するのが観察された。この反射率の変化は短時間で達成され、二重像がほとんど、あるいはまったくない均等性が観察された。

#### 例 20

この例のミラーは、おおむね前記の例3で述べたように作成したが、前基板は約0.043"の厚さを有する平坦なHW-ITO被覆ガラス形物で、その寸法は約6.75"×0.043"であった。また、後基板は、同様の寸法で0.063"の厚さを有する、平坦な素のガラスであった。このミラー構造の窓ガラス

間スペースは、約74ミクロンであった。電解質は、テトラメチレンスルホンと炭酸プロピレンとを組み合わせた(割合は約60:40(v/v))溶剤に、過塩素酸リチウム(約0.01M)、四フルオロほう酸リチウム(約0.04M)、フェロセン(約0.04M)、および"UVINUL"400(約5%(v/v))を溶解させたものである。このようにして形成したエレクトロクロミック・ミラー・セルは、ワシントン州SeattleのKenworth Truck Companyが製造するクラス8の大型Kenworth T600重量トラックの車外ミラー・アセンブリに使用するのに適していた。

セルの製造が終了した後、(外周の母線を使用して)ミラーに約1.4ボルトの電圧を導入すると、約81.2%の高い反射率が約16.5%の低い反射率へ変化するのが観察された。この反射率の変化は短時間で達成され、二重像がほとんど、あるいはまったくない均等性が観察された。

#### 例 21

この例では、前記の例1で述べたのと同様のバックミラー構造の結果を報告するが、不純物を添加していない二酸化タングステンではなく、スズを添加した酸化タングステンを使用した。スズを添加した酸化タングステンのタイプのエレクトロクロミック固体膜は、物理的蒸着法(特に電子ビーム蒸発)と非真空付着法(特に浸漬/焼成技術を用いた湿式化学沈着。米国特許第4,855,161号(Moser)を参照)との両方で付着させた。

物理的蒸着法では、前記の例1で述べた手順および構造を使用したが、酸化タングステンと酸化スズの混合物(割合は95:5%w/w)を蒸着して、約6,000Åの厚さを有するスズを添加した酸化タングステンを形成した(コーティングのSn/WO<sub>3</sub>の重量比は約0.04)。このように蒸着したスズ添加の酸化タングステンを使用し、このように形成したバックミラー・セルを試験し、操作して、自動車のバックミラーに使用するのに適しているか判断した。このミラーは、性能の面でもサイクル/環境のレジリエンスの面でも適していることが判明した。

不純物を添加していない酸化タングステンを使用しているが、これ以外には意図的な違いがない同様のミラー・セルと比較すると、スズを添加した酸化タングステン膜は、電位を印加してエレクトロクロミック的にミラーを曇らせた場合に

顕著に中性の色を生じた。また、真空で反応蒸着中に酸化スズを酸化タングステンと混合すると、蒸着るつぼからの吐出が少なくなり、おそらく無機酸化物の混合物の導電性が高いために、混合物を蒸発させガラス上に酸化物の膜を形成するのが容易になった。これによって、たとえば真空付着させた酸化タングステン系エレクトロクロミック膜などを使用するエレクトロクロミック装置の製造が容易になる。また、不純物を添加しない酸化タングステンと比較して、スズを添加した酸化タングステンを使用した場合は、脱色状態での反射率が高くなり、脱色に要する時間が短くなることも観察された。

非真空付着法では、米国特許第4,855,161号(Moser)で記載されているような湿式化学浸漬／焼成法を用いた。この開示は、参照により本明細書に組み込む。約7.5重量%のタングステンヘキサクロライド、約2.5重量%のジブチル錫オヤシド、約5.5重量%の酢酸エチル、約3.0重量%のイソプロパノールおよび約5重量%のメタノールから成る浸漬溶液を調製した。HW-I TOを塗布したガラス基板に、従来の浸漬被覆法でゾル・ゲル配合物を塗布し、約120℃の温度に予熱した炉にこれを移送した。炉内で、浸清した状態で既に自然乾燥させたコーティングを約1時間焼成し、Sn/WO<sub>3</sub>の重量比が約0.25の、所望のスズ添加酸化タングステン・コーティングを生成した。

この場合も、バックミラー・セルは前記の例1で述べた通りに作成したが、浸漬／焼成したこのスズ添加酸化タングステン・コーティングを使用した。

このようなバックミラーの性能特性を、以下の表VI(a)およびVI(b)で報告する。

。

表 VI (a)

室温、1. 5V、5秒／5秒サイクル			遷移時間(秒)	
サイクル数	高透過率(%)	低透過率(%)	70～20 %	10～60 %
初期	79.7	9.5	5.3	5.9
25,000	76.6	9.3	5.1	5.2
50,000	77.0	8.9	4.8	4.9
80,000	76.2	8.9	4.7	4.7
120,000	76.0	8.7	4.7	4.4

表 VI (b)

50℃、1. 5V、5秒／5秒サイクル			遷移時間(秒)	
サイクル数	高透過率(%)	低透過率(%)	70～20 %	10～60 %
初期	78.7	8.0	4.7	6.2
25,000	77.2	8.2	4.6	5.6
50,000	77.6	8.1	4.6	5.2
80,000	76.6	7.7	4.7	5.4
120,000	75.5	8.1	4.4	5.2

異なったSn/WO<sub>3</sub>の重量比を有する配合物に浸漬したゾル・ゲル配合物を、透明な導体でコーティングしたガラス基板に塗布した。比率が約0.1と約0.5の間のコーティングが望ましいことが判明した。様々な焼成温度も用い、約120℃と300℃の間の範囲の焼成温度が望ましいことが判明した。

### 例 22

この例では、連続的に変化できる透過帯域フィルタを作成した。帯域フィルタを通過するスペクトルの内容を、電気的に減衰し、これによってユーザは、電磁波のスペクトル内容（通常は、スペクトルの可視光線、紫外線、近赤外線または赤外線電磁照射の小領域）を制御できるばかりでなく、フィルタを通過する電磁波の強度も制御できる。このような帯域フィルタは、通常は、入射光のような電磁波を選択的に透過する（そして時には反射する）よう、決められた厚さおよび屈折率を有する多薄膜層から成る干渉タイプである。このような干渉フィルタには、（蛍光を発する抗体をトレースする）病気の診断、スペクトル放射測定およ

び比色定量など、広い用途がある。連続可変透過および反射フィルタは、光学フィルタ、ヘッドアップ・ディスプレイ装置などのディスプレイ装置、ヘッドランプなどの自動車の光源の制御装置、制御強化フィルタ、レーザ光学システム、および同様の用途に有用である。このような強度可変フィルタは、分散要素（プリズムや格子など）を必要とせず、このフィルタを通過したり、ここから反射したりする光またはその他の電磁波の調製を電気的に制御でき、わずか数ナノメート

ルの帯域（約100ナノメートル未満など、およびより選択的なスペクトル用途では、約10ナノメートル未満の用途もある）の波長間隔でも分離できる、中帯域、狭帯域または制限された帯域のフィルタであることが好ましい。

このような強度可変フィルタの一例として、前記の例5で述べたような約2"×2"の寸法を有するエレクトロクロミック・ウィンドウ要素を作成し、その最外部のガラス表面に、約40nmの帯域を有し、透過率対波長(nm)のスペクトルを図17の実曲線Xで示す600nm中帯域平渉フィルタを取り付けた。このフィルタは、約1.5という屈折率が適合した光学接着剤を使用して エレクトロクロミック・ウィンドウ・セルのガラスに固定した。

この連続強度可変フィルタの透過率対波長のプロットを、エレクトロクロミック媒体に印加する電圧が約0ボルトから約1.4ボルトの範囲について、図17に示す。図17では、電位を印加しない状態で、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Aで示す。印加電位が約0.3ボルトで、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Bで示す。印加電位が約0.5ボルトで、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Cで示す。印加電位が約0.8ボルトで、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Dで示す。印加電位が約1.1ボルトで、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Eで示す。印加電位が約1.4ボルトで、帯域フィルタおよびエレクトロクロミック・ウィンドウ・セルを通る光の透過率を、曲線Fで示す。以下の表VIIでは、約600ナノメートルでの透過率を、強度可変フィルタ

に印加された電圧との関連で示す。

表 VII

印加電圧 (ボルト)	約 600 nm での透過率 (%)
0	47
0.3	42
0.5	35
0.8	25
1.1	17
1.4	9

図 17 で分かるように、エレクトロクロミック媒体に様々な電位を印加して、光の強度を連続的に調整しても、スペクトル選択性はほぼ維持される。

前述したように、エレクトロクロミック・セルに別個のフィルタを取り付けるのではなく、薄膜コーティングの干渉スタックを、エレクトロクロミック・セルの基板の少なくとも 1 つの表面に付着させる方法もある。このような配置構成では、透明な導体および金属酸化物のエレクトロクロミック固体膜層は、他の誘電半導体および導電層と組み合わせて、スペクトル選択性を提供する干渉スタックを含んでもよい。

### 例 23

この例のエレクトロクロミック・ミラー・セルは、前記の例 4 で述べたように作成したが、電解質は、酸化還元促進剤のフェノチアジンの代わりに、酸化還元剤として AMP T を含んでいた。AMP T は、米国特許第4,666,907号(Fortin) に記載された手順に従って合成した。この開示は、参照により本明細書に組み込む。

合成した AMP T は、メタノールから再結晶化して精製した。

AMP T の元素を分析すると、以下のように決定された。

	C	H	N	S	O
計算値 (%)	66.40	4.83	5.16	11.82	11.70
実測値 (%)	66.55	4.76	5.19	12.19	11.30

電解質は、炭酸プロピレンにAMP-T(約0.035M)、フェロセン(約0.02M)、過塩素酸リチウム(約0.055M)および"UVINUL"400(約5%(w/v))を溶解したものである。充填したエレクトロクロミック・ミラー・セルの性能を、以下の表VIIIで報告する。

表 VIII

50°C、1.3V、15秒/15秒サイクル			遷移時間(秒)			
サイクル数	高反射率 (%)	低反射率 (%)	70~20 (%)	60~20 (%)	10~60 (%)	10~50 (%)
オリジナル	74.6	6.7	3.5	3.1	13.6	7.6
65,000	71.4	8.4	4.1	3.6	5.1	3.6

例 24

この例のエレクトロクロミック・ミラー・セルは、前記の例3で述べたように作成したが、電解質は、酸化還元促進剤のフェノチアジンの代わりに、酸化還元促進剤としてC-PTを含んでいた。C-PTは、N.L. Smith の J. Org. Chem. 15, 1125(1950)に記載された手順に従って合成された。

この例では、基板を互いに面一に並置し、外周を取り巻く蒸着母線(約1,000Åのクロム金属から成る)は、マスクで中心部分をマスキングして、ITOを塗布した第1基板の内向き表面に蒸着させ、次いで別の10,000Åの銀金属をその上に蒸着した。クロムの接着層/銀の反射材層/酸化タンゲステンのエレクトロクロミック固体膜層を、素のガラスである第2基板の対向する表面に蒸着した。電解質は、炭酸プロピレンにC-PT(約0.05M)、過塩素酸リチウム(約0.05M)および"UVTNUL"400(約5%(w/v))を溶解したものである。

。

第1基板の内向き表面の外周を取り巻く蒸着母線と、対向する第2基板の反射材層との間に約1.3ボルトの電位を印加すると、最初は約87.3%という高

い反射率状態(HR(%))が観察されていたが、曇って約7. 2%という低い反射率状態(LR(%))になり、70%から20%の反射率の遷移は、約2. 1秒という時間で発生し、電極を短絡させて脱色すると、10%から60%の反射率の遷移は、

約7. 1秒という時間で発生した。

#### 例 25

この例では、自動車の車内バックミラーに使用するのに適したエレクトロクロミック・ミラーを作成した。構造は、前記の例6で述べたのと同様であったが、この例で作成したミラーの形状は、車内バックミラーに通常使用されるサイズおよび形状であった。また、第1基板は、厚さ約300Å、抵抗率 $2.4 \times 10^{-4}$ Ω cm、面積抵抗はスクエア当たり約80オームのITOの層を塗布したガラスであった。また、前記の例6の構造で使用した銀の反射要素の代わりに、厚さ約2, 000Åのアルミニウムの薄膜を反射要素として使用した。

炭酸プロピレンとテトラメチレンスルフォン(割合は約50:50(v/v))を組み合わせた溶剤にフェロセン(約0. 015M)、フェノチアジン(約0. 06M)、過塩素酸リチウム(約0. 05M)および"UVINUL" 400(約5%(w/v))を含む電解質で、エレクトロクロミック・バックミラーを充填した。

第1基板のITOを塗布した内向き表面の外周に巻き付けた銀の導電フリット母線と、第2基板の対向する表面のアルミニウム反射材／クロム接着層の組合せとの間に、約1. 1ボルトから約1. 4ボルトの電圧を印加すると、エレクトロクロミック・バックミラーは、反射率約70%±5%の高い反射率状態から、反射率約6%±2%の曇った状態に曇るのが観察された。

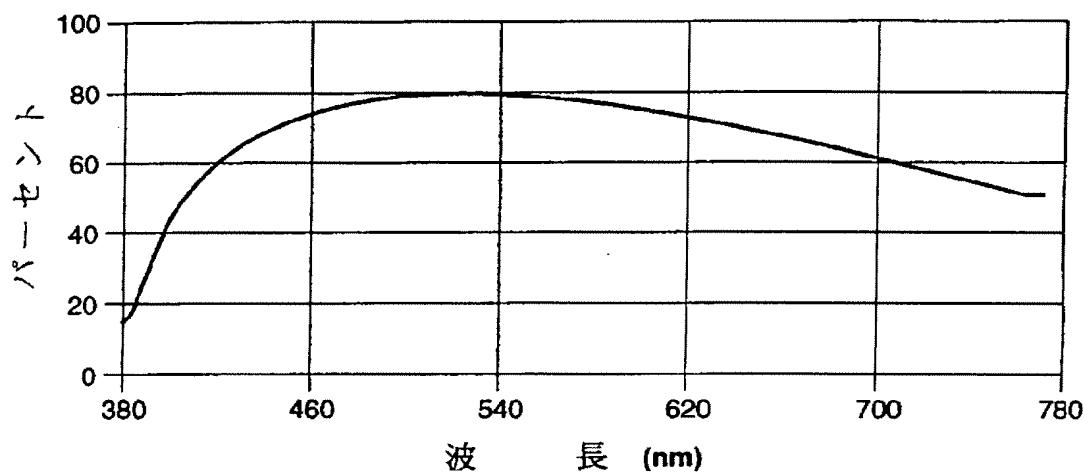
この例のエレクトロクロミック・ミラーを試験し、車内バックミラーとしても車外バックミラーとしても、自動車に商業的に使用するための要件を満たすことが実証された。また、サイクル安定性に関して、エレクトロクロミック・ミラー(最初は反射率約70. 5%の高い反射率状態を示し、約1. 4ボルトの電位を印加すると、反射率約7. 1%の反射率に曇った)を、約50°Cの温度で合計39, 463回、繰り返してサイクル試験し、各サイクルでは、約1. 4ボルトの

電位を15秒印加し、ゼロボルトの電位を15秒印加した。サイクル試験の終了後、ミラーは反射率約6.8. 2%という高い反射率状態を維持し、約1.4ボルトの電位を印加すると、反射率約6. 6%に曇った。また、約85°Cの温度で、炉で約14日間ベーキングした後、ミラー（最初は、反射率約71. 6%の高い

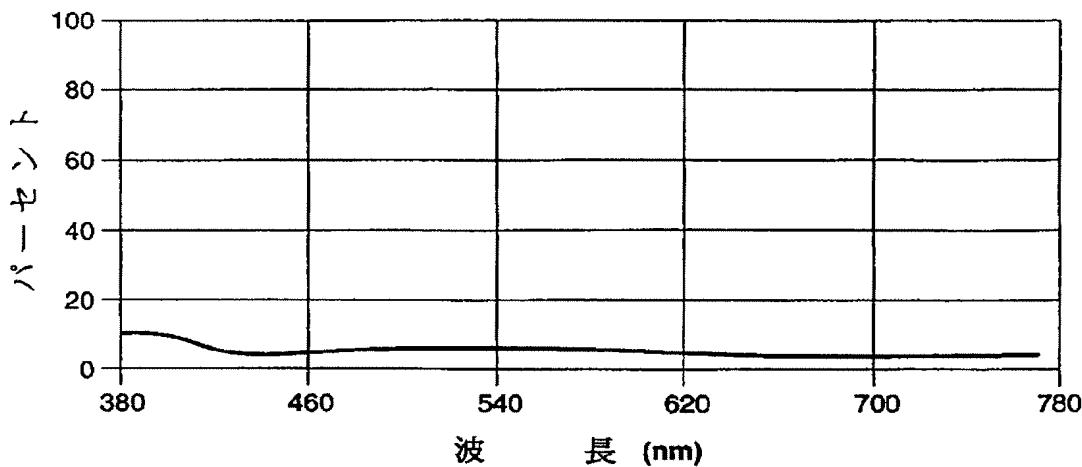
反射率状態を示し、約1.4ボルトの電位を印加すると、反射率約7. 4%に曇った）は、反射率約76. 1%の高い反射率状態を示し、約1.4ボルトを印加すると、反射率約8. 5%に曇った。このミラーは、炉で85°Cでベーキングした後も、自動車で意図した使用に適していた。このミラーは、自動車の車内のキヤビンで使用するか、車外ミラーとして使用するのに適するための、自動車メーカーなどの性能要件および信頼性要件を満たした。

以上の例は、例証のためのみ提供したもので、当業者には、本発明の範囲を規定する特許請求の範囲の精神内で、変更および修正が可能であることが明白である。したがって、当業者には、本明細書で述べた発明の実施例に対する同等物が存在することが、日常的な実験だけで認識されるか、あるいは容易に確認される。このような同等物は、以下の特許請求の範囲に入るものである。

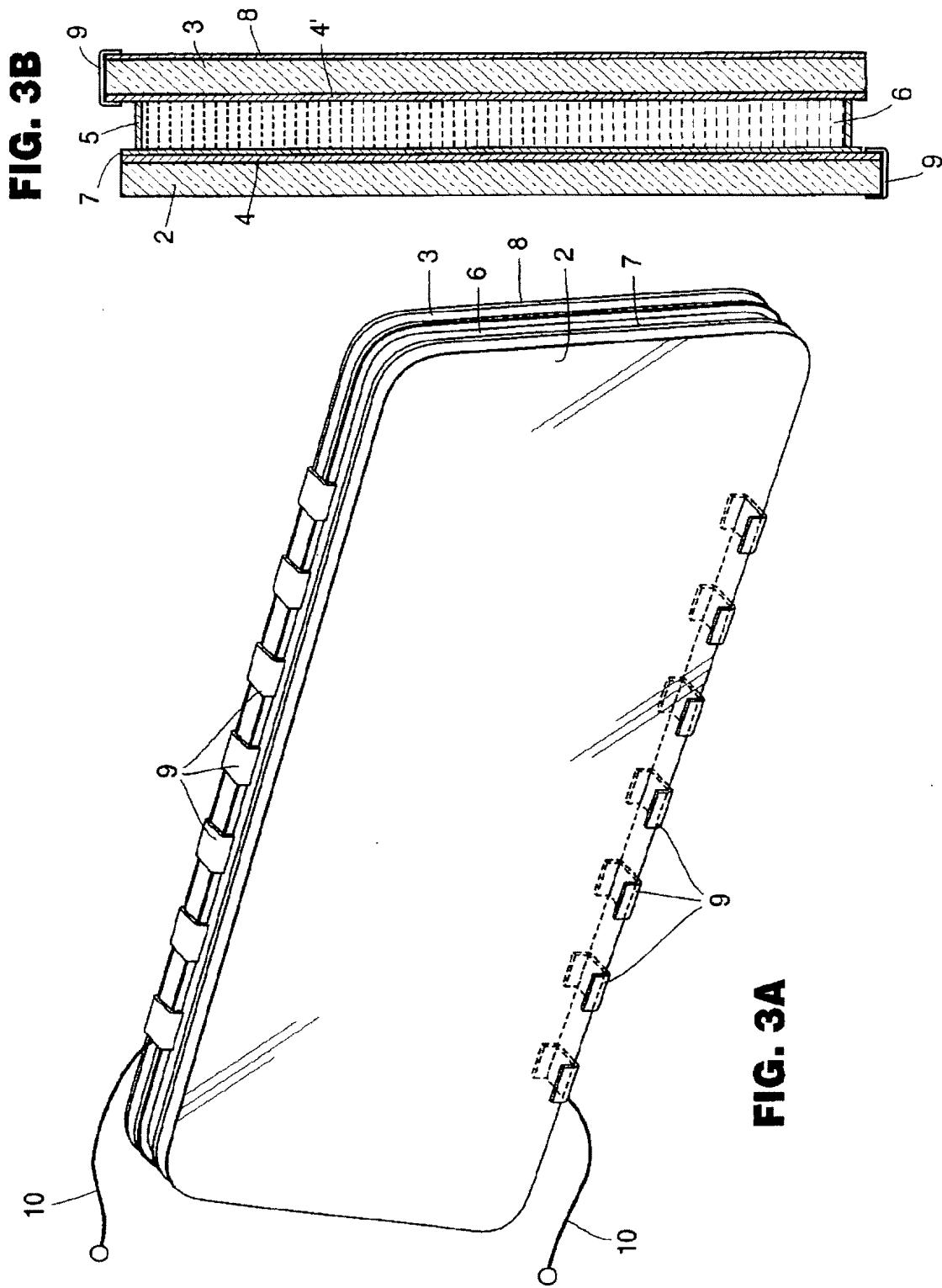
【図1】

**FIG. 1**

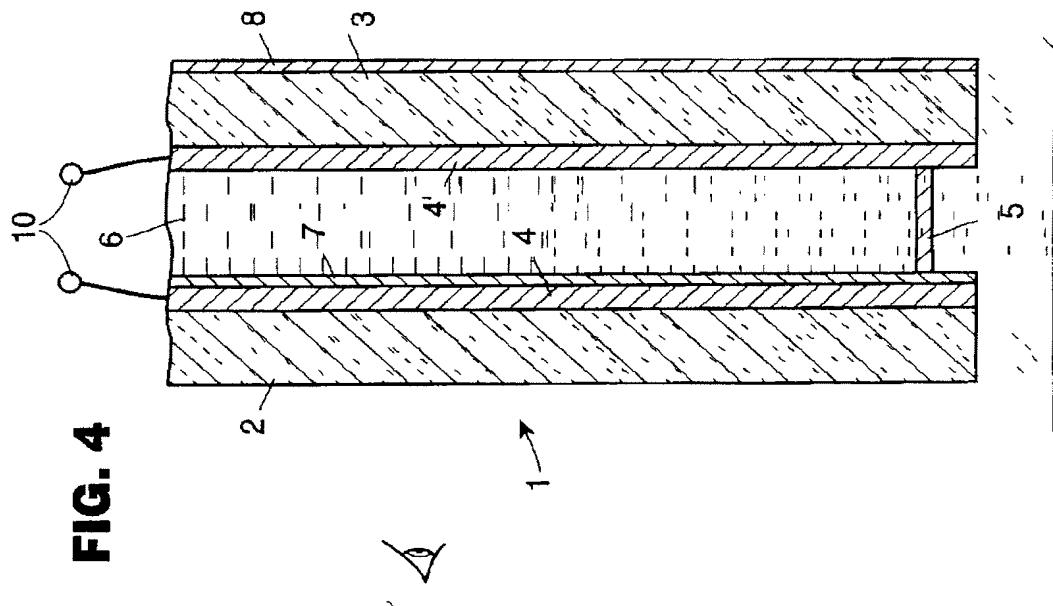
【図2】

**FIG. 2**

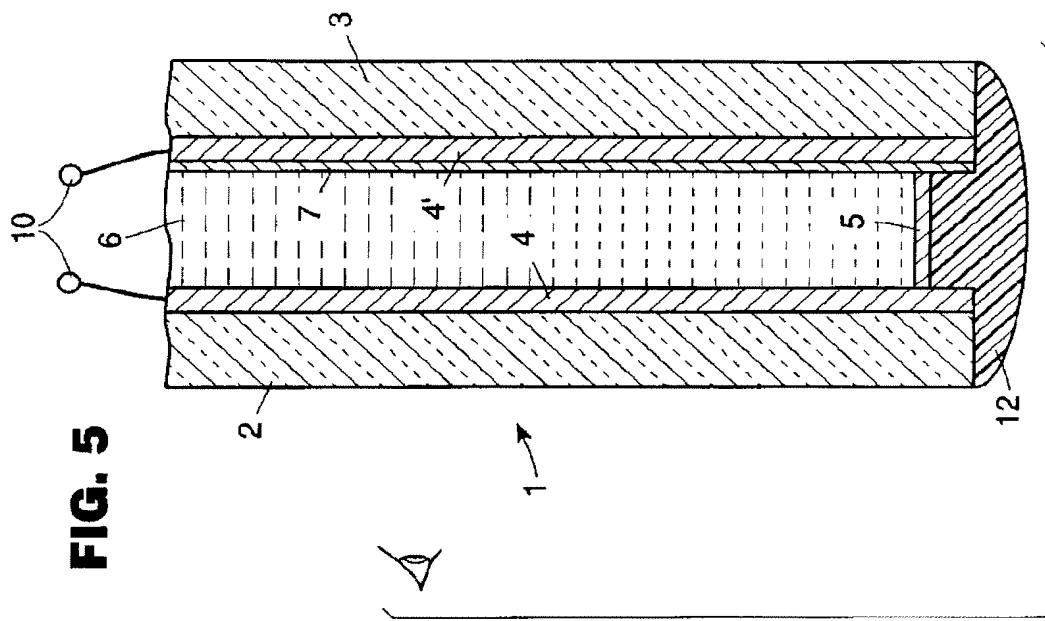
【図3】



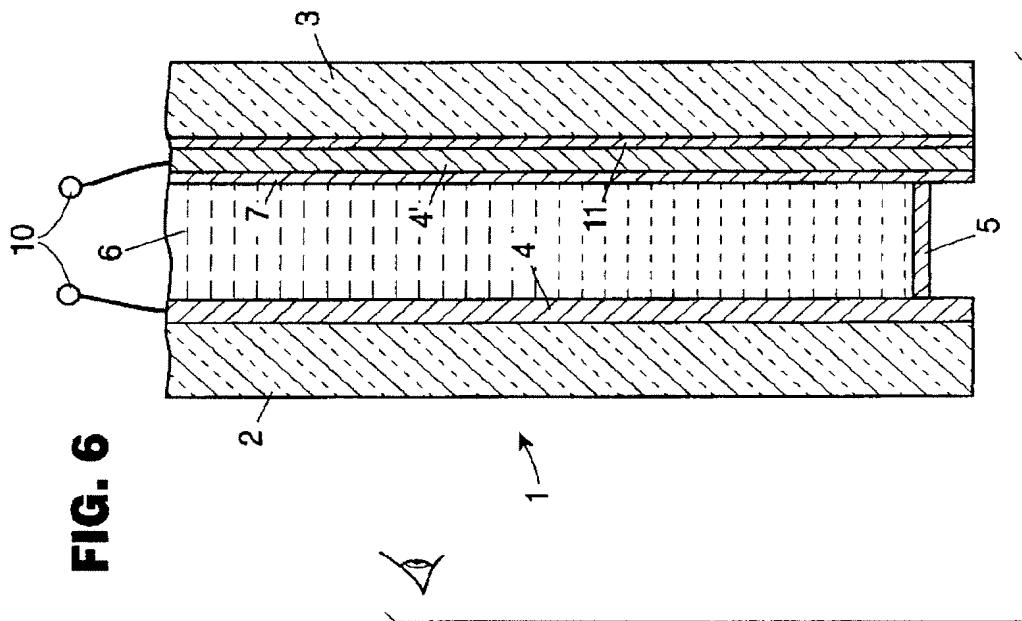
【図4】

**FIG. 4**

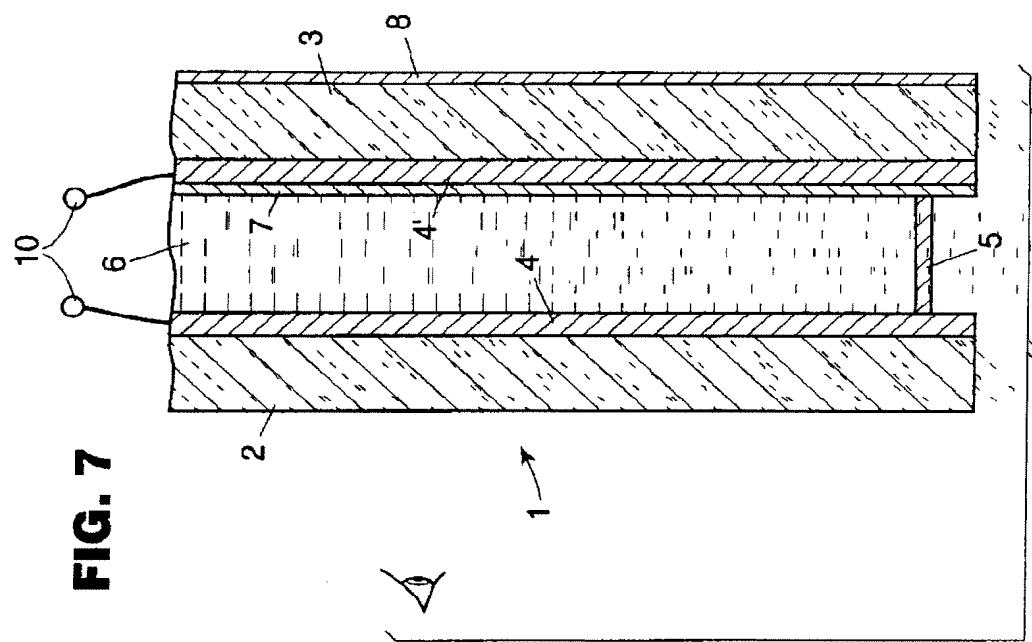
【図5】

**FIG. 5**

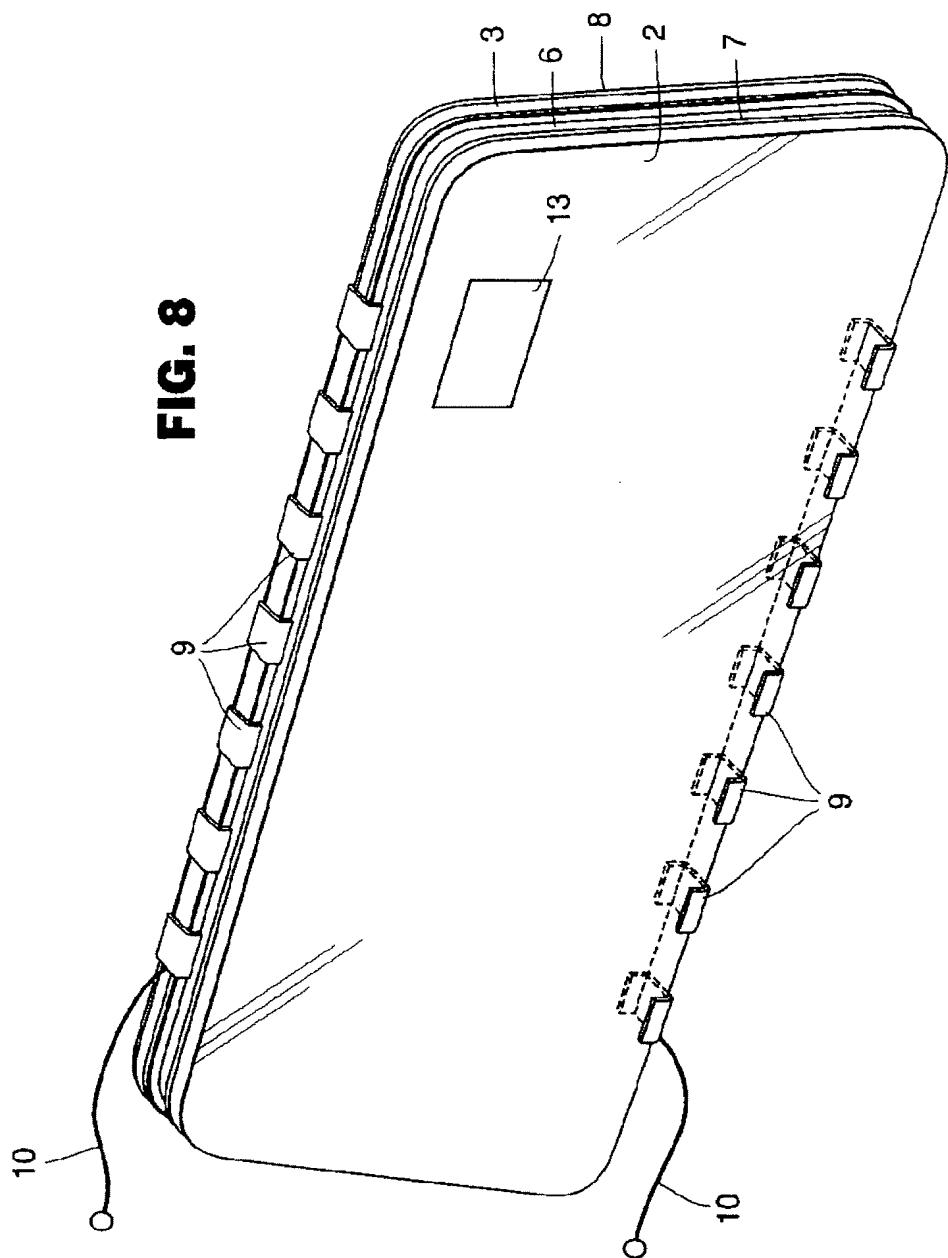
【図6】



【図7】



【図8】

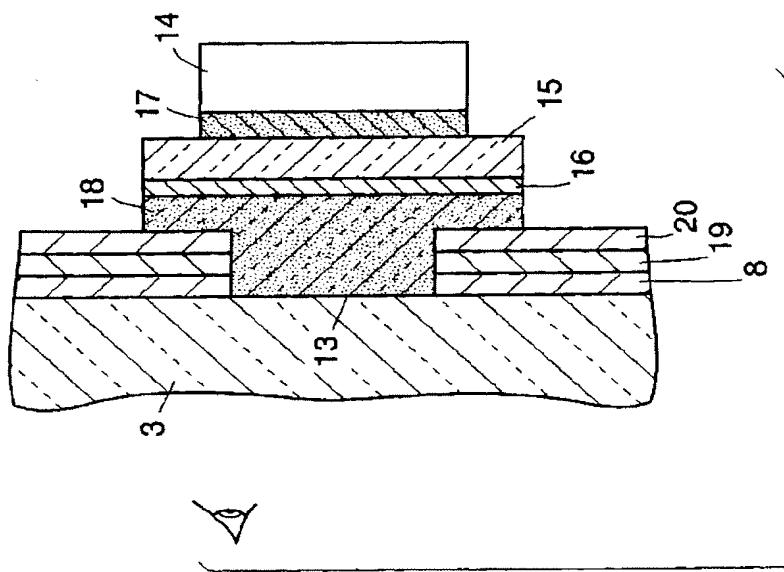
**FIG. 8**

(119)

特表平10-500225

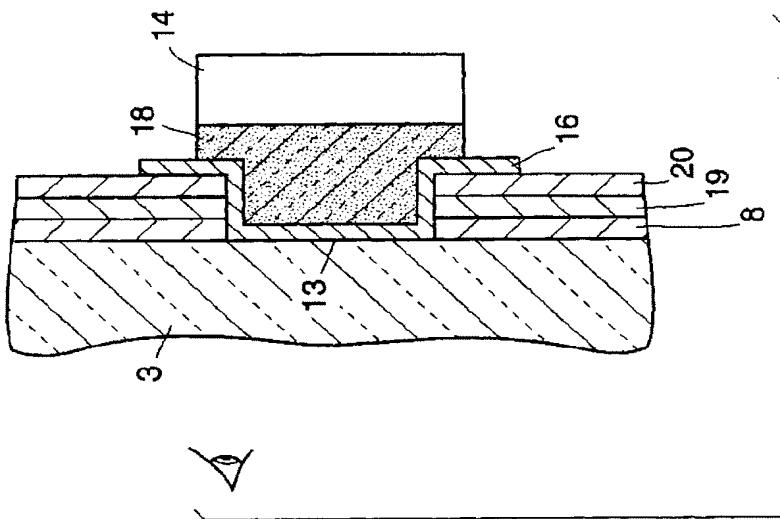
【図9】

**FIG. 9**

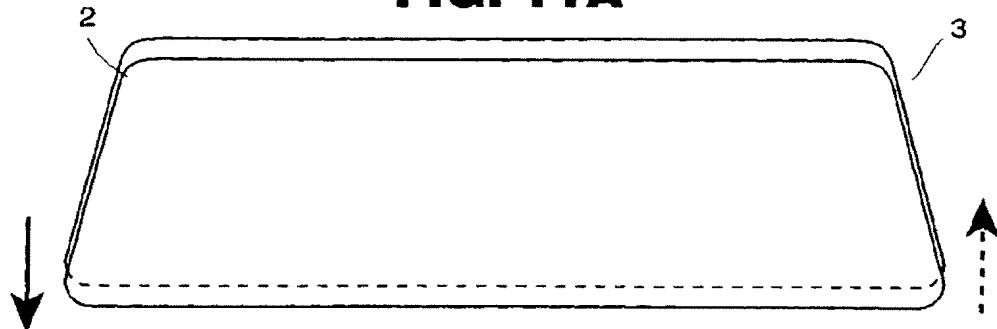
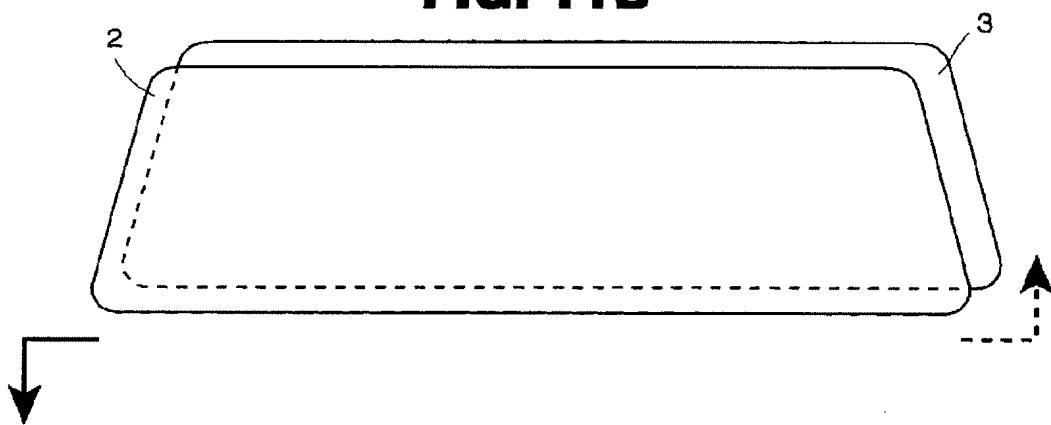
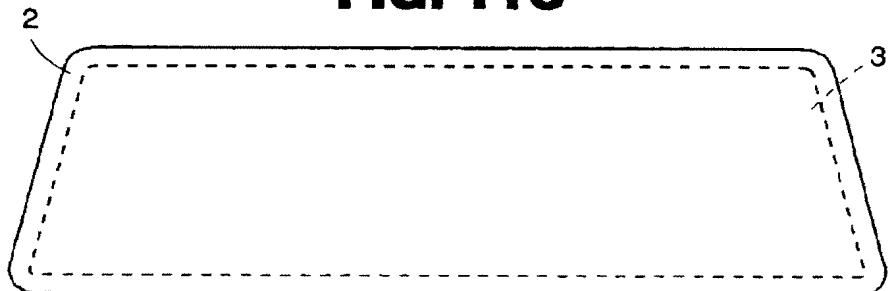


【図10】

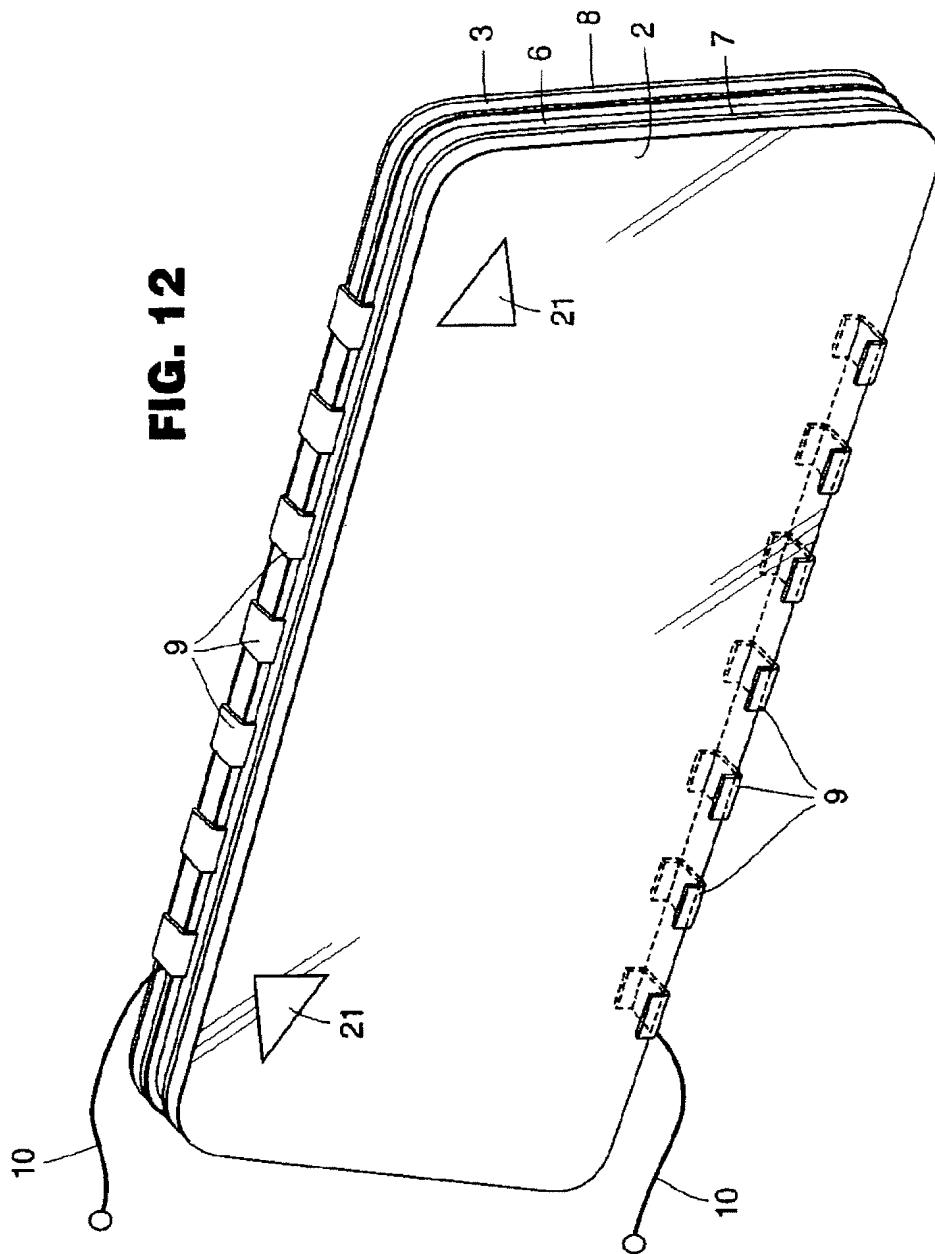
**FIG. 10**



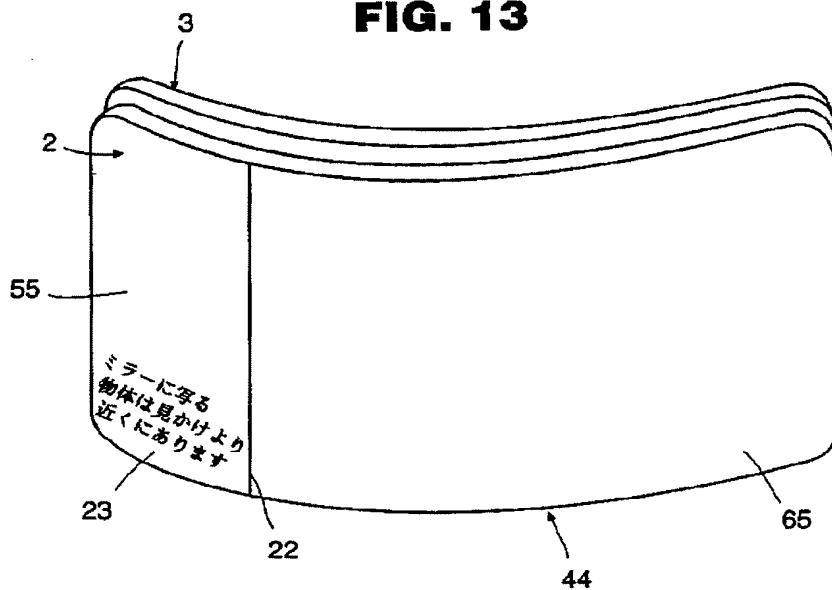
【図11】

**FIG. 11A****FIG. 11B****FIG. 11C**

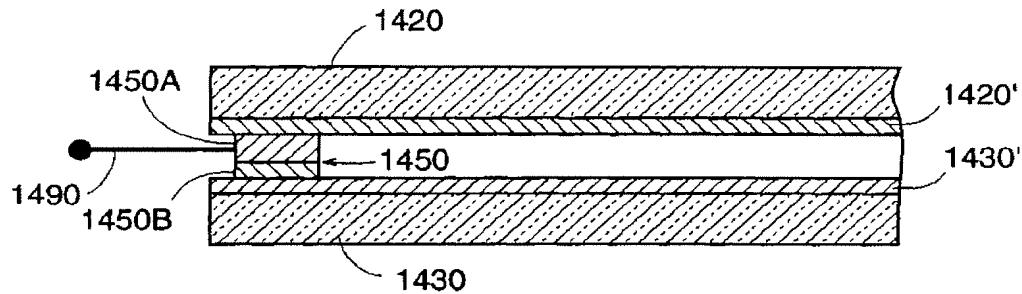
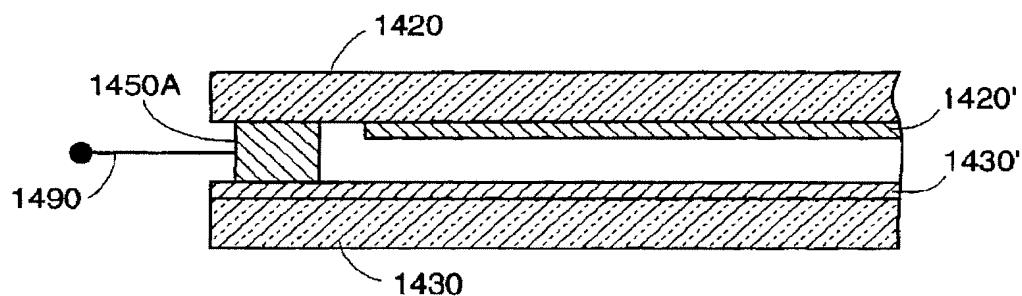
【図12】



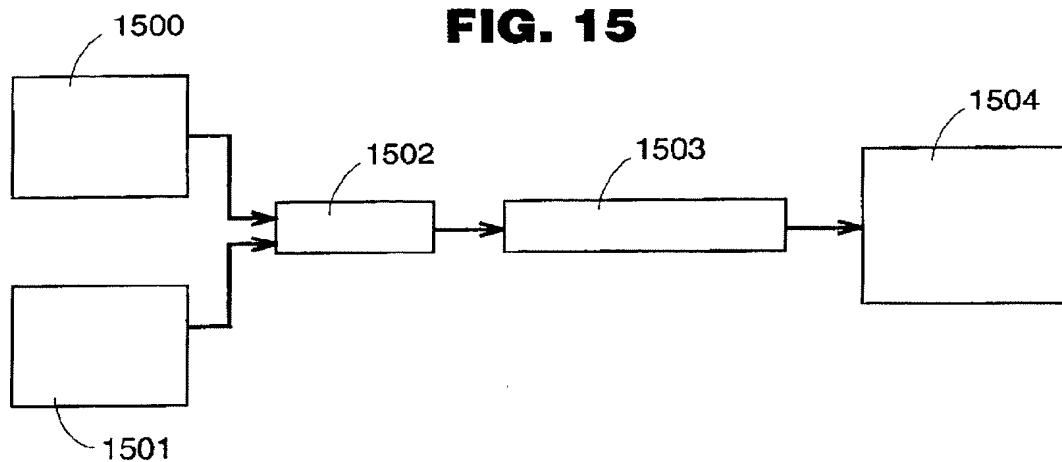
【図13】

**FIG. 13**

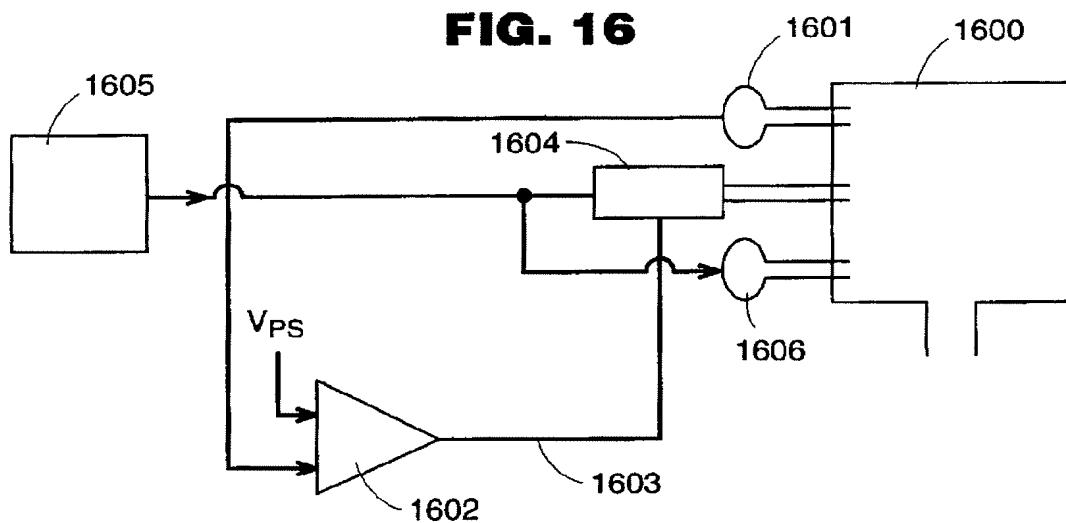
【図14】

**FIG. 14A****FIG. 14B**

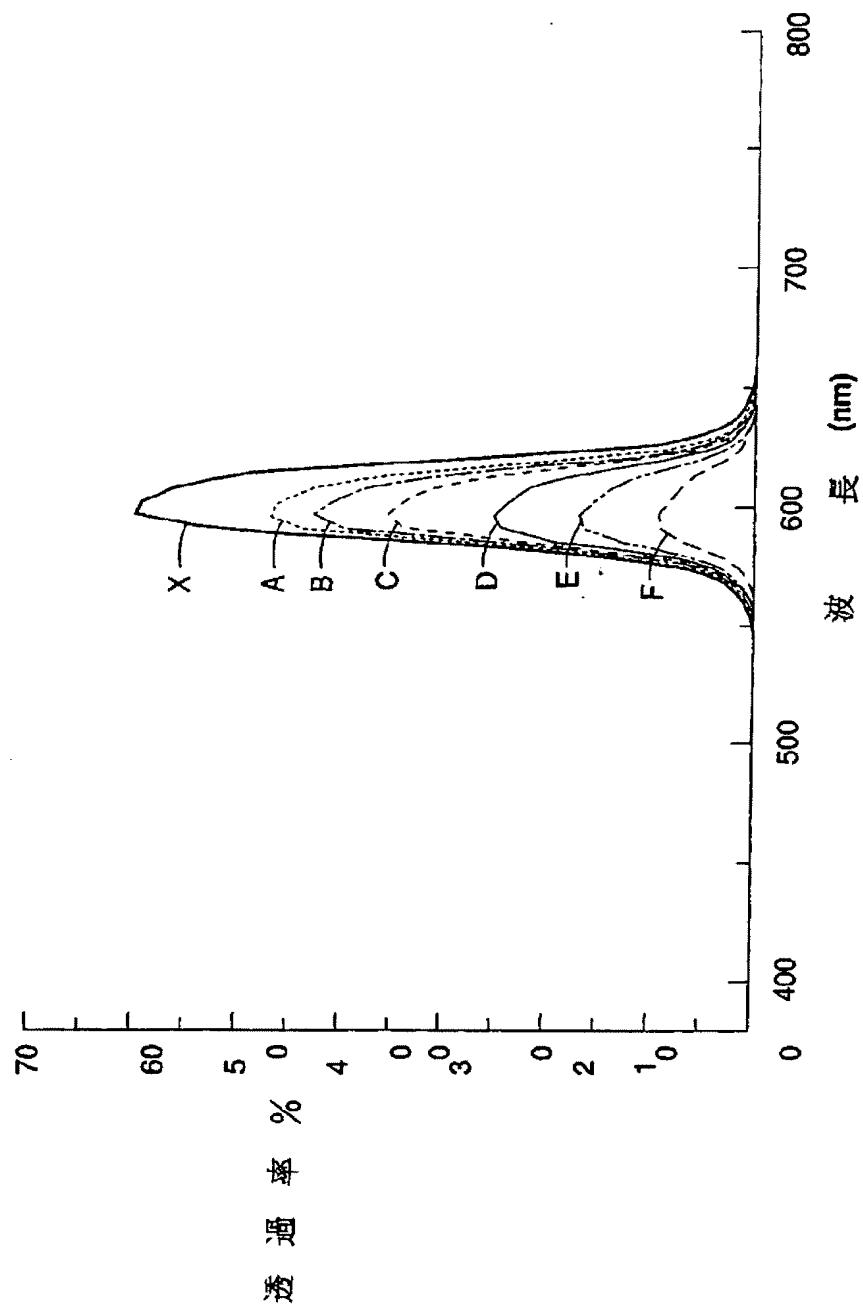
【図15】



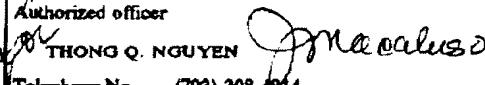
【図16】



【図17】

**FIG. 17**

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US95/05371
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : B05D 5/06, 5/12; G02B 5/08, 27/00, G02F 1/15, 1/153, 5/23. US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : Please See Extra Sheet.		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS, ELECTROCHROMIC?, MIRROR?, TRANSPARENT?(6A)SUBSTRATE, EKLECTROD?, REFLECT?, ELECTROLYTE, PHENOTHIAZINE, METALLOCENE, REDOX?(6A)(REACTION OR REACTIVITY), FERROSCENE.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,671,619 (KAMIMORI ET AL) 09 JUNE 1987, COLUMNS 1-4 AND FIG. 1.	1-8, AND 14-29.
Y	SPIE INSTITUTE SERIES, IS 4, 46-84, C.M. LAMPERT AND C.G. GRANQUIST, EDS., SPIE OPTICAL ENGINEERING PRESS, WASHINGTON (1990), "AUTOMOBILE APPLICATIONS OF CHROMOGENIC MATERIALS", PAGES 46-84, ESPECIALLY PAGES 57-62 AND FIGS. 17 AND 20.	1-45.
Y	JP, A, 63-106,730 (NAGAI ET AL) 11 MAY 1988, THE ENGLISH ABSTRACT.	1, 5-6, 8, 17-18, 20, 24-25, 27, 30, AND 39-42.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document published on or after the international filing date which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) 'L' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  23 AUGUST 1995	Date of mailing of the international search report  01 SEP 1995	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer  THONG Q. NGUYEN Telephone No. (703) 308-4014	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US95/05371
---

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 3,807,832 (CASTELLION) 30 APRIL 1974, COLUMNS 2-5 AND FIG. 1.	1-2, 8, 14, 20-21, AND 27.
A	US, A, 5,066,112 (LYNAM ET AL) 19 NOVEMBER 1991, THE WHOLE DOCUMENTATION.	1-45.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/US95/05371

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:**  
US CL :

359/265, 267, 270, 272, 274, 275, 601, 602, 603, 604, 608; 252/583, 586; 427/108, 109, 126.2, 126.3, 126.4, 126.5, 126.6, 160, 166.

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched  
Classification System: U.S.

359/265, 267, 270, 272, 274, 275, 601, 602, 603, 604, 608; 252/583, 586; 427/108, 109, 126.2, 126.3, 126.4, 126.5, 126.6, 160, 166.

---

フロントページの続き

- (72) 発明者 マッキヤベ, イアン, エー.  
アメリカ合衆国. 49424 ミシガン, ホラ  
ンド, ランサム 16114
- (72) 発明者 ライナム, ニオール, アール.  
アメリカ合衆国. 49424 ミシガン, ホラ  
ンド, フォックスダウン 248
- (72) 発明者 ソアオ, ミンタン  
アメリカ合衆国. 49423 ミシガン, ホラ  
ンド, キャメルバック ドライヴ 245
- (72) 発明者 ドーナン, クレイグ, エー.  
アメリカ合衆国. 49417 ミシガン, グラ  
ンド ハレン, ワンハンドレッドトウェン  
ティス ストリート 12949